

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Etude de matériaux hygrochromes d'origine naturelle et de structures colorantes multi-échelles

Rassart, Marie

Award date:
2010

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



FUNDP
Faculté des Sciences
Centre de recherche en Physique
de la Matière et du Rayonnement
(PMR)

Etude de matériaux hygrochromes d'origine naturelle et de structures colorantes multi-échelles

Thèse présentée par
Marie Rassart
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Présidente du jury :
Muriel Lepère

Composition du jury :
Serge Berthier
Pierre Defrance
Olivier Deparis
Amand Lucas
Paul Thiry
Jean Pol Vigneron (promoteur)

Juin 2010



FUNDP
Faculté des Sciences
Centre de recherche en Physique
de la Matière et du Rayonnement
(PMR)

Etude de matériaux hygrochromes d'origine naturelle et de structures colorantes multi-échelles

Thèse présentée par
Marie Rassart
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Présidente du jury :
Muriel Lepère

Composition du jury :
Serge Berthier
Pierre Defrance
Olivier Deparis
Amand Lucas
Paul Thiry
Jean Pol Vigneron (promoteur)

Juin 2010

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

Etude de matériaux hygrochromes d'origine naturelle et de structures colorantes multi-échelles

par Marie Rassart

Résumé : Les études développées dans cette thèse de doctorat reposent sur deux axes de recherche principaux : le phénomène d'hygrochromisme et la production d'effets visuels particuliers dus à une structure multi-échelle. Cependant, ces deux axes reposent sur un même principe, à savoir la recherche de structures photoniques originales développées après des millions d'années d'évolution biologique.

Dans un premier temps, ont été étudiés quatre coléoptères dont les élytres sont hygrochromes, c'est-à-dire qu'ils changent de couleur en fonction du taux d'humidité de leur environnement. Bien que le phénomène soit similaire pour chacune de ces espèces, en ce sens que c'est l'apport d'eau qui modifie la coloration perçue, les structures étudiées se sont avérées parfois très différentes, tant par leur mécanisme de fonctionnement que par les couleurs observées.

Quatre insectes ont également été analysés dans la seconde partie, cette fois pour l'aspect multi-échelle de la structure à l'origine de leur coloration. L'étude de ces quatre espèces montre tout l'intérêt de la prise en compte de toutes les échelles intervenant dans la production d'une coloration d'origine structurale. Le développement d'un code de calcul basé sur une approche de type Monte-Carlo et sur le *ray-tracing* montre déjà des résultats probants, en accord avec les résultats expérimentaux.

Par le biais de ces recherches, il apparaît clairement que la Nature dispose d'une large diversité de structures produisant des effets visuels inattendus. Cette créativité se devait de compenser le manque de matériaux à disposition. Concernant les insectes étudiés, les structures photoniques sont en effet toutes construites à partir d'un seul biopolymère, la chitine. Les progrès techniques actuels permettent à l'Homme d'utiliser un plus grand nombre de matériaux et de ce fait de profiter au mieux des contrastes d'indices si importants en photonique.

Dissertation doctorale en Sciences Physiques présentée le 3 juin 2010
Centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement
Promoteur : Prof. Jean Pol Vigneron

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

Study of natural hygrochromic materials and multi-scale coloring structures

by Marie Rassart

Abstract : Two topics were developed during this doctoral thesis : the hygrochromic phenomenon and the production of peculiar visual effects due to multiscale structures. Both subjects found their origin in the study of natural photonic structures, improved through Evolution.

We first studied four coleoptera, which elytra changed color due to the humidity level of their environment. This hygrochromic phenomenon originated from structures which were unique to each insect.

We then analyzed the peculiar coloration mechanism of four other insects. Their colors emerged from the interaction of the light with structures at different length scales. A computational code was implemented to modelize such interactions, based on the Monte-Carlo approach and on the ray-tracing method.

It appeared clearly through these studies that there was a large diversity of structures in Nature which produced quite uncommon visual effects. This creativity compensated for the lack of available material to create the necessary contrast of refractive index. The state-of-the-art fabrication techniques allowed us to benefit from this creativity, with the advantage of having a much larger variety of materials available.

Ph.D. thesis in Physical Sciences presented on June 3th 2010

Centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement

Advisor : Prof. Jean Pol Vigneron

Remerciements

Ecrire ces remerciements, c'est un peu comme la cerise sur le gateau. Un gateau de quatre années de recherche, qui se cloture par la défense de cette thèse de doctorat. Chacun le sait, s'il est une page qui sera lue par toute personne qui aura ce document entre les mains, c'est bien celle-ci (et les quelques qui suivent). Qu'il me soit alors permis, ici, quelques fantaisies littéraires en lien avec mon statut d'une des deux *miss cake* du labo ...

Maitre d'œuvre pâtissier, c'est au Professeur Jean Pol Vigneron que je consacre mon tout premier merci. Pour les très belles opportunités que vous m'avez offertes tout au long de mes recherches, pour votre bienveillance à mon égard et votre soutien dans les jours plus difficiles.

Mes remerciements vont également aux membres de mon jury, qui m'ont permis de rectifier la recette au travers de leurs remarques pertinentes. Au Professeur Serge Berthier pour sa curiosité sans cesse renouvelée et son enthousiasme à partager ses passions. Au Professeur Pierre Defrance pour sa disponibilité et son soutien dans les procédures administratives. Au Professeur Olivier Deparis pour son envie de faire de ma thèse un ouvrage de référence. Au Professeur Amand Lucas pour son intérêt constant pour mes recherches. Au Professeur Paul Thiry pour nos discussions enrichissantes, notamment autour d'un thé à la menthe sur la place Jamaâ El Fna. Un tout grand merci aussi au Professeur Muriel Lepère qui a accepté de présider ce jury, m'évitant de justesse de bruler mon gateau. J'avoue retirer une certaine fierté, toute féminine, à ce que ce soit vous qui me proclamiez.

Je tiens à adresser mes remerciements à ceux qui m'ont permis d'ajouter une touche exotique à ma recette. Au Professeur D. Windsor pour sa chaleureuse hospitalité en terres panaméennes. A cette occasion, merci aussi au Professeur J. Pasteels pour son émerveillement devant les miracles de la Nature, et pour son

aide précieuse lors de l'étude portant sur *Charidotella egregia*. Au Professeur A. Aiello pour m'avoir fait découvrir le petit paradis sur terre qu'est Barro Colorado Island et la chasse au papillon *Pierella luna*. Au Docteur F. Chalumeau pour sa collaboration sur le *Dynastes hercules* et au Curateur J.-Y. Robert pour nous avoir fourni un spécimen vivant (Hercules Poivrot). Au Professeur J.-P. Leclercq pour son accueil lors de notre périple en Guyane, ainsi qu'à son épouse pour cette si belle soirée passée en leur compagnie.

Merci également aux partenaires de BioPhot : aux Professeurs Z. Bálint, S. Berthier, L. Biró, O. Deparis, J. Lafait (à quand le prochain jeté d'écharpe ?), A. Parker, J. P. Vigneron, ainsi qu'à J. Boulenguez, I. Ingram, Z. Vértessy et V. Welch (I promise I will never drink Lipton not-deserving-the-qualifier-of-tea again).

Je remercie aussi tous les habitués de l'Ecole de Printemps, plus particulièrement P. Durand avec qui la photographie est un réel plaisir, ainsi que les doctorants qui contribuent grandement à l'ambiance conviviale de cette école : S. Castandet, J. Salvant, M. Combes, M. Peloux, R. Vergne, C. Magnain, S. Dumazet, ... Sans oublier, bien sûr, l'équipe d'Okhra : B. Blin-Barrois, M. Barrois, M. Porte, C. Pattanaro, ... Je garde d'excellents souvenirs des trois écoles auxquelles j'ai participé. Merci aussi à G. Centis pour nos belles discussions concernant miss Salander.

Pour l'ambiance en cuisine des plus agréables, un merci tout particulier aux membres du labo. Merci au Professeur Philippe Lambin pour ses encouragements lors d'une période plus délicate. Un tout grand merci à Cédric pour sa relecture plus qu'attentive du présent manuscrit (n'oublie pas, 1-2-3). Merci aussi aux autres membres du Bureau de l'Excellence : Annick (l'autre *miss cake* du labo), Jef (que serait le labo sans Jean Petit ?) et Fred M.. Merci, encore, à Nico pour les discussions *no limit* de la salle café, à Fred W. pour sa précieuse amitié et son soutien dans les méandres de l'iSCF (on ne remercie jamais assez son sysadmin !), à Isabelle D. pour sa disponibilité quand les pc's font des leurs, à Alex pour l'ambiance sympa du 151C, à Luc-le-Prince-de-Namur, à Isa S. (merci encore pour ton aide). Puis, aussi, à tous ceux qui ont quitté le labo mais y ont laissé leur empreinte : Matthieu (j'ai encore la liste de tes citations), Sylvain (vive Boulet !), Victoria, Alain, Hakim, Virginie, Michaël, ... Merci à tous, sincèrement.

Merci également aux membres du PMR (Nico, tu l'écris quand, ton bou-

quin?!?), plus particulièrement à Valérie (les mesures d'angles de contact n'ont maintenant plus de secret pour moi) et Tijani (mieux que McGyver), ainsi qu'aux doctorants du département (surtout, continuez la tradition du premier du mois!). J'en profite également pour remercier le F.R.I.A. et le FRS-F.N.R.S. pour leur soutien financier.

Merci encore à Annick (à quand la prochaine cover?), AnneK-Poupée et Eloise (c'est gaaa!), Ben et Yvan pour m'avoir permis de les accompagner en Guyane, ainsi qu'à Annie, Serge et Jean-Pol. On repart quand vous voulez passer une nuit en carbaïs, écouter les coassements des crapauds, faire une bataille de boue, boire des jus de maracudja au matin et des ti-punchs le reste de la journée, ...

Merci à I. Mertens pour m'avoir permis de découvrir ma recette sous un autre jour.

Je n'oublie pas non plus ceux qui ont adouci mes premiers essais en cuisine : Régis et Seb (compagnons du kerr), Carole (j'ai encore la feuille de notre quizz TLOTR et HP, tu sais?), Michaël, Xa, Oli S., Nico M., Alice (on reste jusqu'au Port d'Amsterdam?), Aurélie, Christelle, Joëlle, Toine, Kevin, PP, Vincent, Nico P., Oli M..

Merci aussi aux amis de toujours pour votre soutien et surtout, pour tous ces moments loin des fourneaux : Amé (encore plein de soirées cookies), Carole (quelle idée de choisir une physicienne pour témoin!), Michaël (tu lis quoi, en ce moment?), Johan et Greg (à quand une petite plongée ensemble?), Greg et tous ceux que je n'oublie pas mais que je ne peux citer.

Ma plus grande reconnaissance va à ma famille. Pour m'avoir soutenu, depuis toujours, et plus particulièrement ces derniers mois, merci Papa et Laure (c'est nous les plus forts), Mamy, Marraine, Parrain et tous ceux qui fêtent Noël en plein mois d'août. A vous aussi qui, de là où vous êtes, m'avez accompagnée en pensée. Surtout toi, Maman ...

Enfin, pour la délicate note sucrée des pages qui suivent, et la touche de fantaisie dans ma vie, merci à toi ...

Table des matières

Introduction	1
I Concepts théoriques et outils expérimentaux	9
1 Notions théoriques	11
1.1 Détermination de la longueur d'onde dominante en réflexion d'une multicouche	12
1.2 Détermination des indices de réfraction moyens d'une multicouche	16
2 Spectroscopie	19
2.1 Principe de fonctionnement des spectrophotomètres	20
2.2 Acquisition du spectre de réflectance	22
2.2.1 Spectrophotomètre Avaspec-2048	22
2.2.2 Spectrophotomètre Cary 5000	25
2.3 Méthode de préparation d'un échantillon	27
3 Microscopie	29
3.1 Le microscope optique	30
3.1.1 Principe de fonctionnement	30
3.1.2 Les limites du microscope optique	31
3.2 Les microscopes électroniques	32
3.2.1 Le microscope électronique à balayage	33
3.2.2 Le microscope électronique en transmission	36

II	Etude de matériaux hygrochromes naturels	39
3	<i>Hoplia coerulea</i>	43
3.1	Analyse spectrale	45
3.2	Analyse morphologique	48
3.3	Modélisation	49
3.3.1	Détermination de la longueur d'onde dominante en réflexion	49
3.3.2	Modélisation sous forme d'une multicouche	50
3.4	Conclusion	52
4	<i>Tmesisternus rafaellae</i>	55
4.1	Analyse spectrale	57
4.2	Analyse morphologique	59
4.3	Modélisation	60
4.3.1	Détermination de la longueur d'onde dominante en réflexion	60
4.3.2	Modélisation sous forme d'une multicouche	61
4.4	Conclusion	62
5	<i>Charidotella egregia</i>	63
5.1	Analyse spectrale	66
5.2	Analyse morphologique	69
5.2.1	Microscope électronique à balayage	69
5.2.2	Microscope électronique en transmission	71
5.3	Etude du mécanisme de changement de coloration	73
5.4	Modélisation	75
5.5	Conclusion	77
6	<i>Dynastes hercules</i>	79
6.1	Analyse spectrale	82
6.2	Analyse morphologique	85
6.3	Modélisation	86
6.3.1	Modélisation sous forme d'une multicouche	86
6.3.2	Modélisation sous forme d'un cristal photonique tridimen- sionnel	87
6.4	Conclusion	91

III	Traitement multi-échelle de structures naturelles	93
8	<i>Pierella luna</i>	97
8.1	Analyse spectrale	99
8.2	Analyse morphologique	103
8.3	Fonctionnement d'un réseau vertical utilisé en transmission	106
8.4	Conclusion	109
9	<i>Cyanophrys remus</i>	111
9.1	Analyse spectrale	113
9.2	Analyse morphologique	114
9.3	Modélisation	118
9.4	Conclusion	122
10	Principe de l'approche multi-échelle par <i>ray-tracing</i>	125
10.1	Approche multi-échelle de la diffusion due à une surface iridescente	126
10.1.1	Définition des objets	127
10.1.2	<i>Ray-tracing</i>	128
10.1.3	Détermination des paramètres des rayons réfléchi et transmis	130
10.2	Quelques considérations sur le traitement multi-échelle	131
11	<i>Calidea panaethiopica</i>	133
11.1	Analyse spectrale	135
11.2	Analyse morphologique	136
11.3	Modélisation	139
11.4	Influence de la structure sur l'iridescence	141
11.5	Conclusion	144
12	<i>Calothyrsa margaritifera</i>	145
12.1	Analyse spectrale	147
12.2	Analyse morphologique	150
12.3	Modélisation	152
12.4	Conclusion	155

Conclusion	157
IV Annexes	163
A Méthode des matrices de transfert	165
A.1 Résolution des équations de Maxwell	165
A.1.1 Mode TE	168
A.1.2 Mode TM	169
A.2 Application de la méthode des matrices de transfert	169
A.2.1 Mode TE	170
A.2.2 Mode TM	173
A.3 Calcul de la réflectance et de la transmittance	173
B Notions élémentaires de colorimétrie	175
B.1 Perception de la couleur	176
B.1.1 L'illuminant	176
B.1.2 L'observateur de référence	177
B.2 Métrique de la couleur	177
B.2.1 Définitions et principes de colorimétrie	179
B.2.2 Les premiers systèmes colorimétriques	181
B.2.3 Le système XYZ à primaires irréelles de la CIE	182
Bibliographie	187

Introduction

Par cette introduction, je souhaite attiser la curiosité du lecteur afin de l'entraîner dans l'histoire que forme cette thèse de doctorat, et qu'arrivé au terme de ce manuscrit¹, il ait le sentiment d'avoir appris des choses nouvelles et, qui sait, peut-être aussi l'envie de poursuivre ces recherches là où nous les avons laissées.

Les phénomènes développés dans cette dissertation doctorale pourraient remonter loin, très loin en arrière, parce que l'on pourrait faire coïncider le début de cet historique avec l'apparition de la vision lors de l'explosion cambrienne², soit quelques 530 millions d'années avant notre ère [1]. Cette introduction risquerait alors de s'étendre sur bien plus que quelques pages.

Contentons-nous donc de remonter aux premières études portant sur la coloration structurale, c'est-à-dire pour laquelle une structure interagissant avec la lumière provoque une sensation colorée, par opposition à la coloration pigmentaire qui, comme l'indique son nom, trouve son origine dans l'interaction de la lumière avec un pigment. Début du 19^{ème} siècle, J. Goethe propose, dans son *Traité des couleurs* [2], quelques réflexions sur la coloration des animaux, dont la suivante :

[...] la puissance des couleurs se révèle sous sa forme la plus frappante, en liaison avec une organisation régulière [...] sur des coléoptères, et de façon remarquable sur les papillons. [...] Lorsque d'ailleurs nous considérons de plus près les ailes du papillon et que nous découvrons dans leur tissu réticulaire les traces d'un bras ; qu'en outre nous observons la façon dont ce bras en quelque sorte aplati est couvert de fines

1. Pour être correct, le terme exact est *tapuscrit* mais il est loin de faire l'unanimité chez mes relecteurs.

2. L'explosion cambrienne décrit l'apparition soudaine, à l'échelle géologique, des organismes pluricellulaires.

plumes [...] nous croyons percevoir une loi qui régit la grande variété de la coloration, et qu'il faudra à l'avenir expliciter davantage.

On constate, au travers de ces quelques lignes, que l'idée de structure transparait déjà. Par ailleurs, il encourage l'étude plus détaillée de cette organisation qui est, selon lui, la clé de l'origine de la coloration.

Quelques années plus tard, en 1911, A. Michelson se propose d'étudier la coloration, qu'il qualifie de métallique, de certains insectes et oiseaux [3]. Notons cependant qu'il assimile la forte réflexion des espèces étudiées à une absorption élevée qui empêche dès lors la propagation de la lumière comme dans le cas des métaux. Cette réflexion de surface est également qualifiée de sélective, c'est-à-dire restreinte à une gamme de longueurs d'ondes, comme dans le cas des pigments. Il ne mentionne donc pas de structure responsable de la coloration, si ce n'est dans l'étude d'un papillon du genre *Morpho*, pour lequel il mentionne l'influence de la structure des écailles dans le phénomène produisant la couleur observée, sans toutefois donner plus d'explications.

C'est à J. Strutt, plus connu sous son titre, Lord Rayleigh, que nous devons l'hypothèse des couleurs interférentielles chez certains animaux [4], dues à un empilement de couches minces, soit une multicouche. Par la suite, C. Mason approfondit le sujet par l'étude de telles colorations tant chez les oiseaux [5] que chez les insectes [6–8]. Dans le même temps, E. Merritt contribue à l'aspect théorique de ces recherches. Il montre en effet que le spectre de réflexion des plumes du cou du pigeon peut être modélisé par le biais d'interférences dans une couche mince [9], ce qui sera confirmé bien plus tard [10].

Vers le milieu du 20^{ème} siècle, les progrès de la microscopie électronique offrent la possibilité d'observer ces structures nanométriques réfléchissant la lumière [11]. Par ailleurs, les travaux sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés [12,13] ouvrent de nouvelles perspectives de recherche : il est désormais possible de modéliser le spectre de réflectance d'une multicouche biologique [14]. La comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés permet de confirmer que les structures analysées par le biais de la microscopie électronique sont bien responsables des couleurs arborées par les spécimens étudiés.

Les multicouches intéressent particulièrement la communauté scientifique [15] et débouchent sur de nombreuses applications, notamment dans le domaine du

laser [16]. En 1987, une nouvelle avancée permet de passer des réseaux unidimensionnels que sont les multicouches aux structures tridimensionnelles. Bien que le terme n'apparaisse pas tel quel dans son article intitulé *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics* [17], E. Yablonovitch est considéré dans la communauté scientifique comme le père du concept de *cristal photonique*. Il mentionne en effet que si une structure tridimensionnelle diélectrique périodique possède une bande interdite électromagnétique qui recouvre une transition électronique, alors l'émission spontanée peut être rigoureusement interdite. Dans ce même numéro du *Physical Review Letters*, S. John propose, quant à lui, un article sur la localisation des photons [18]. Or, c'est la combinaison de cette localisation des photons et de la suppression de l'émission spontanée qui a fait des cristaux photoniques un domaine en plein essor [19]. Depuis lors, de nombreux concepts ont dérivé des connaissances dans ce domaine : confinement de la lumière [20], réfraction négative [21], super-réfraction [22], guide d'ondes [23], bistabilité optique [24], ...

Parallèlement à ces avancées, l'étude des cristaux photoniques d'origine naturelle prend de l'ampleur. De telles structures sont ainsi découvertes chez des insectes [25,26], des oiseaux [27], des poissons [28], des crustacés [29] et même chez des mammifères [30]. Au travers de ces études, on remarque que la Nature³ dispose d'une exceptionnelle variété de cristaux photoniques, qu'ils soient uni-, bi- ou tridimensionnels.

Ainsi, par exemple, le coléoptère *Chrysomela vittata*, originaire de Thaïlande, présente une remarquable coloration structurale d'un vert qui semble métallique [31]. Cette couleur particulière est due à la présence d'un cristal photonique unidimensionnel, c'est-à-dire une multicouche constituée par l'empilement périodique de couches homogènes de chitine⁴ et de couches mixtes composées de chitine et de zones d'air. C'est le contraste d'indices de réfraction entre ces deux types de couches qui est à l'origine de ce phénomène de coloration, comme nous le verrons par la suite.

La pie bavarde, oiseau bien connu de nos jardins, n'est pas une voleuse simplement vêtue de noir et de blanc. Sous un angle particulier, il est possible d'observer, au niveau des plumes de la queue et du bout des ailes, de chatoyantes

3. Que le lecteur ne voie pas dans cette majuscule une malice créationniste de ma part mais plutôt une tendance littéraire qui me ferait de même écrire *Evolution*.

4. La chitine est le matériau principal constituant la carapace des insectes.

couleurs bleues et vertes. Cette fois, c'est un cristal photonique bidimensionnel qui provoque la coloration, soit un matériau pour lequel il existe une variation périodique de l'indice de réfraction dans deux directions de l'espace [32].

Quant aux cristaux photoniques tridimensionnels, un exemple parmi tant d'autres est fourni par l'opale [33]. Ce minéral présente des couleurs iridescentes provoquées par l'interaction de la lumière avec la structure compacte formée de sphères de silice. On trouve ce même type de structure notamment chez un charançon [34], où cette fois, des sphères de chitine jouent le rôle des sphères de silice présentes dans l'opale.

Au-delà de ces recherches axées sur le caractère uni-, bi- ou tridimensionnels des cristaux photoniques, les scientifiques s'intéressent également aux particularités surprenantes exhibées par les structures originales rencontrées chez des animaux. Ainsi, les phénomènes de polarisation font l'objet de plusieurs études [35–38]. En effet, le fait que de nombreux insectes soient capables de distinguer la polarisation [39–41] aiguille les recherches sur la présence de structures aptes à polariser la lumière. De nos jours, de telles structures sont utilisées dans la lutte contre la contre-façon de billets [42] ou encore pour réaliser des diodes optiques [43]. La production de la couleur blanche suscite aussi un certain intérêt, dans la mesure où certains insectes exhibent une coloration blanche de pureté supérieure à celle de la plupart de nos produits actuels [44]. La fluorescence fait également partie des phénomènes largement étudiés au sein de la Nature [45–47].

On constate, au travers de ces quelques exemples, que la Nature a développé une large gamme de structures différentes pour obtenir des effets visuels inattendus, bien qu'elle n'ait, à sa disposition, que peu de matériaux exploitables. Les structures rencontrées sont formées de biopolymères avec des indices de réfraction faibles comme la chitine (insectes), la kératine (oiseaux), voire le collagène (mammifères). Reprenons en exemple le cas du *Chrysochroa vittata*, soit une multicouche unidimensionnelle, uniquement composée de chitine. Le premier type de couche est strictement formé de chitine. Afin d'introduire le contraste d'indices périodique, l'indice du second type de couche est modulé par l'ajout de zones d'air au sein de la chitine.

Là où la Nature dispose d'une grande variété de types de structures mais de peu de matériaux, l'Homme a, à sa disposition, une large gamme de matériaux

mais peu d'idées quant à la structuration à adopter pour obtenir un effet visuel précis. Est pointée ici une notion clé du biomimétisme, à savoir le fait d'aller chercher l'inspiration dans la Nature en fonction des effets observés dans la faune et la flore. Il s'agit ensuite d'appliquer les solutions trouvées, en fonction des progrès de l'ingénierie, pour développer de nouveaux matériaux dits bioinspirés. Les succès d'une telle méthode sont nombreux : graines de la fleur de bardane pour le Velcro® [48], peau du requin pour des revêtements diminuant les forces de friction [49], feuilles de lotus pour les vitres auto-nettoyantes [50], ...

On constate également l'importance de varier les sujets d'étude. En effet, au vu de la large complexité des structures rencontrées dans la Nature, multiplier les analyses permet de disposer d'une grande banque de données de structures envisageables pour obtenir un même effet. Il ne s'agit pas d'accumuler naïvement les espèces étudiées, mais de déceler chez chacune une spécificité particulière, dans l'optique de la transposer à un matériau bioinspiré, conformément aux procédés actuels de réalisation par l'industrie.

C'est en gardant ces notions à l'esprit qu'ont été réalisées les recherches présentées dans cette dissertation doctorale, concernant les matériaux hygrochromes, d'une part, et les structures colorantes impliquant des phénomènes optiques à des échelles différentes, d'autre part.

Le terme hygrochrome désigne un matériau dont la couleur (du grec *chrōma* - couleur [51]) varie en fonction du taux d'humidité (du grec *hygros* - humide [51]) voire, plus généralement, de l'imprégnation d'eau (ou tout autre liquide de composition proche) dans le matériau. Cette partie fait écho à l'intérêt récent pour les matériaux dits *X-chromes*, à savoir dont la couleur est modifiée en fonction de la cause *X*. La contrainte *X* peut revêtir des formes diverses : température (thermo-chromes), pression (barochromes), friction mécanique (tribochromes), exposition à certains types de rayonnements (photochromes), ... L'intérêt de tels objets est de fournir un indicateur qualitatif d'une grandeur physique, reposant sur un des sens les plus aiguisés chez l'Homme : la vue, au travers de la vision des couleurs. Les matériaux hygrochromes permettent donc, en fonction de l'hygrométrie, de basculer d'une couleur à une autre. Il ne s'agit pas ici d'une simple variation de la clarté observée (le fait qu'une couleur nous semble plus sombre lorsqu'elle est mouillée), mais bien d'une modification de la teinte, liée à la longueur d'onde réfléchie. Comme nous le verrons au terme de chacune des études des quatre es-

pèces analysées, les applications sont nombreuses, notamment dans le domaine de l'industrie agroalimentaire ou de celui de la construction dite passive.

Le second thème de recherche est axé sur l'étude de dispositifs colorants naturels multi-échelles, en ce sens qu'ils impliquent des phénomènes de coloration à des échelles différentes. Il s'agit ici de combiner une structure nanométrique, interférant avec la lumière de façon particulière, et une disposition spécifique de cette structure. Cette dernière amène les rayons lumineux ayant interagi avec la structure à se comporter de manière originale. La difficulté de ce type d'analyses réside dans la modélisation de ces structures multi-échelles. Cela nécessite l'élaboration d'un code de calcul capable de gérer la combinaison de phénomènes se déroulant à l'échelle des longueurs d'onde du spectre visible et d'autres se produisant à une bien plus grande échelle. Tout l'intérêt de ce code de calcul réside dans la possibilité d'étudier une large gamme de structures hautement complexes mais aussi, et surtout, de déterminer si une structure bioinspirée, sensiblement différente du modèle original (emploi de matériaux différents, structuration similaire mais non identique), est susceptible de reproduire les caractéristiques visuelles du modèle.

Plan de la dissertation

Cette dissertation se compose de trois parties.

La première explique les concepts théoriques développés dans le cadre de cette thèse de doctorat, ainsi que les outils expérimentaux (spectrophotomètres, microscopes optique et électroniques) utilisés pour l'analyse des insectes étudiés.

La seconde partie est consacrée à l'étude de quatre matériaux hygrochromes d'origine naturelle. Chacune des quatre espèces hygrochromes est étudiée selon un même schéma, à savoir l'analyse spectroscopique de ses propriétés visuelles, la recherche de la structure responsable du phénomène hygrochrome à l'aide des microscopes et la confirmation du raisonnement par la modélisation numérique. Chaque étude se conclut par quelques pistes d'applications possibles.

La troisième et dernière partie montre l'importance du développement d'un code de calcul capable de gérer l'aspect multi-échelle des structures colorantes naturelles. Quatre espèces d'insectes différentes sont étudiées. Les deux premières

amènent le concept d'une coloration multi-échelle, combinant des cristaux photoniques unidimensionnels à une géométrie particulière, provoquant une coloration originale. Vient ensuite une description des méthodes employées (Monte-Carlo et *ray-tracing*) pour l'élaboration d'un code apte à gérer des structures multi-échelles. En effet, là où les deux premières espèces pouvaient être modélisées sans le recours à un code de calcul multi-échelle, la troisième nécessite pleinement l'élaboration d'un tel code, afin de modéliser les effets colorés observés. Enfin, la quatrième espèce franchit une nouvelle étape en introduisant la notion de désordre dans la modélisation numérique, afin de s'approcher au plus près de la structure réelle analysée.

Première partie

Concepts théoriques et outils expérimentaux

Cette première partie se veut une introduction aux concepts développés dans le cadre de cette thèse de doctorat. Il s'agit avant tout d'introduire les concepts théoriques nécessaires à la compréhension des chapitres ultérieurs. Il apparaît également intéressant de décrire de manière synthétique les outils utiles à la caractérisation des échantillons, communs aux huit espèces étudiées.

Le premier chapitre introduit le concept de coloration par une structure multicouche (communément appelée une multicouche), que l'on retrouve chez la plupart des espèces analysées. Nous commençons par la description de ce type de structure, responsable de la coloration de ces insectes. L'accent est mis sur la détermination de la couleur observée lorsque le matériau est éclairé, puisque cette méthode permet une première confirmation rapide de l'origine de la coloration.

Les deux chapitres suivants sont axés sur les outils expérimentaux utilisés dans le cadre des recherches. Le second chapitre est ainsi consacré à la spectroscopie. Un spectrophotomètre permet d'obtenir le spectre de réflectance⁵ d'un objet soumis à des conditions particulières d'éclairage. Après une introduction sur l'intérêt d'utiliser un tel outil, les deux spectrophotomètres utilisés lors des recherches sont décrits. Les différents types d'analyse possibles, de même que la méthode de préparation d'un échantillon, sont également abordés.

Le dernier chapitre, quant à lui, porte sur la microscopie, optique d'une part, électronique d'autre part. Chacune permet un grossissement de l'image de l'échantillon étudié, mais alors que la première met en jeu des photons, la seconde fait intervenir des électrons et permet une résolution bien supérieure. Pour chacune de ces sections, le principe de fonctionnement des microscopes est brièvement décrit, ainsi que les méthodes de préparation d'échantillons spécifiques aux microscopes électroniques, que ce soit en réflexion ou en transmission.

5. Un spectrophotomètre permet également de mesurer le spectre de transmittance. Cependant, ce type de mesure n'a pas été utilisé dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 1

Notions théoriques

La connaissance du phénomène de coloration par interférences sur une multicouche suffit généralement à donner une première indication de la couleur produite par une telle structure. Une multicouche est constituée de l'empilement périodique de deux types de couches d'indices de réfraction différents. Les structures naturelles étudiées par la suite peuvent être assimilées à des multicouches formées de l'alternance de couches de chitine et de couches mixtes d'air et de chitine. Il est possible de déterminer la longueur d'onde dominante réfléchie par une telle structure sur base des paramètres que sont les épaisseurs ainsi que les indices de réfraction des deux type de couches [31,52]. Ceci fait l'objet de la première section de ce chapitre.

La longueur d'onde dominante donne une première indication quant à la couleur réfléchie par la structure observée. Elle détermine en effet le pic principal de réflectance. Cependant, elle ne rend pas compte des détails spectraux de la coloration. L'idéal consisterait à disposer d'un spectre de réflectance théorique, à comparer avec l'expérimental. Ceci est rendu possible, notamment, par la modélisation de la multicouche sur base de la méthode des matrices de transfert [13,15,53]. Cette technique a donc été appliquée à chacune des espèces présentées. Cependant, afin de ne pas alourdir cette introduction, l'explication de cette méthode a été rejetée en annexe (Annexe A, p. 165).

La seconde section est consacrée à la détermination d'un indice de réfraction moyen pour la multicouche considérée alors comme un milieu homogène.

Connaissant l'indice de réfraction de l'air ainsi que celui de la chitine, il est possible de déterminer un indice moyen pour des multicouches poreuses composées de chitine.

1.1 Détermination de la longueur d'onde dominante en réflexion d'une multicouche

Dans le cas des structures naturelles, une multicouche est une structure formée de l'empilement périodique de deux couches d'indices de réfraction faibles mais différents. Cette section vise à développer une formule permettant de déterminer la longueur d'onde dominante réfléchie par une telle structure.

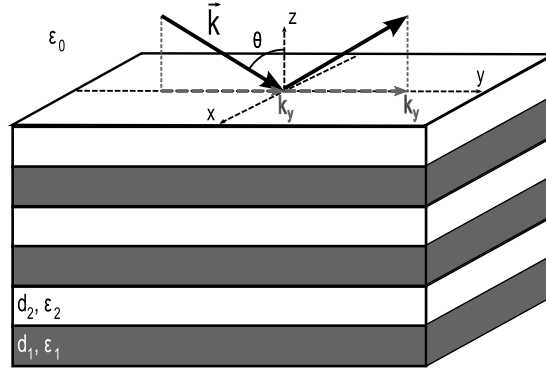


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une multicouche composée d'un premier type de couche d'épaisseur d_1 et de constante diélectrique ε_1 , et d'un second de paramètres d_2 et ε_2 . Le milieu extérieur est de constante diélectrique ε_0 (vide).

Considérons donc une multicouche (Fig. 1.1) de période $a = d_1 + d_2$ et d'indices de réfraction propres aux couches $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ et $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$. Par définition, ce système est invariant vis-à-vis de toute translation dans les directions x et y . Cette invariance permet d'exprimer un mode propre sous la forme :

$$E(x, y, z, t) = E(z)e^{ik_y y}e^{ik_x x}e^{-i\omega t}.$$

Il s'agit d'une onde se propageant librement dans les directions invariantes (x et y), mais dont l'amplitude est modulée dans la direction perpendiculaire (z).

Les vecteurs d'onde k_x et k_y sont conservés à travers toute la structure et correspondent aux valeurs imposées par l'onde incidente.

Dans la direction z , l'indice de réfraction varie de manière périodique. Le nombre de périodes est fini, mais supposé suffisamment élevé que pour pouvoir négliger l'interruption aux surfaces. Le théorème de Bloch [54] nous permet d'écrire le champ électrique sous la forme d'une onde libre modulée par une fonction périodique :

$$E_{k_z}(z) = U(z)e^{ik_z z} \text{ avec } U(z+a) = U(z).$$

En utilisant une représentation en séries de Fourier de cette fonction périodique, le champ prend la forme :

$$E_{k_z}(z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} U_m e^{i(k_z + m\frac{2\pi}{a})z}.$$

Concrètement, si une onde plane $e^{ik_z z}$ pénètre dans la multicouche, l'onde sortante est obligatoirement une combinaison de termes de la forme :

$$e^{ik'_z z} \text{ où } k'_z = k_z + m\frac{2\pi}{a}$$

avec m un nombre entier. L'effet de ce mélange des ondes à la suite de la perturbation périodique est l'ouverture de bandes interdites photoniques (Fig. 1.2), c'est-à-dire interdites de propagation dans la structure, exactement sur la frontière des zones de Brillouin [54] en :

$$k_z = m\frac{\pi}{a} \text{ avec } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Considérons une onde lumineuse dans le plan (x, y) de sorte que $k_x = 0$, interceptant la surface de la multicouche avec un angle d'incidence θ . Dans ce cas, le nombre d'onde latéral k_y est imposé par l'onde incidente et lié à l'angle θ par la relation :

$$k_y = n_0 \frac{\omega}{c} \sin \theta$$

où n_0 qualifie l'indice de réfraction du milieu incident. Supposons que nous puissions déterminer un indice de réfraction moyen $\bar{n} = \sqrt{\bar{\epsilon}}$ à la multicouche (Fig. 1.3). Il est important de noter que cette approximation n'est valide que pour un

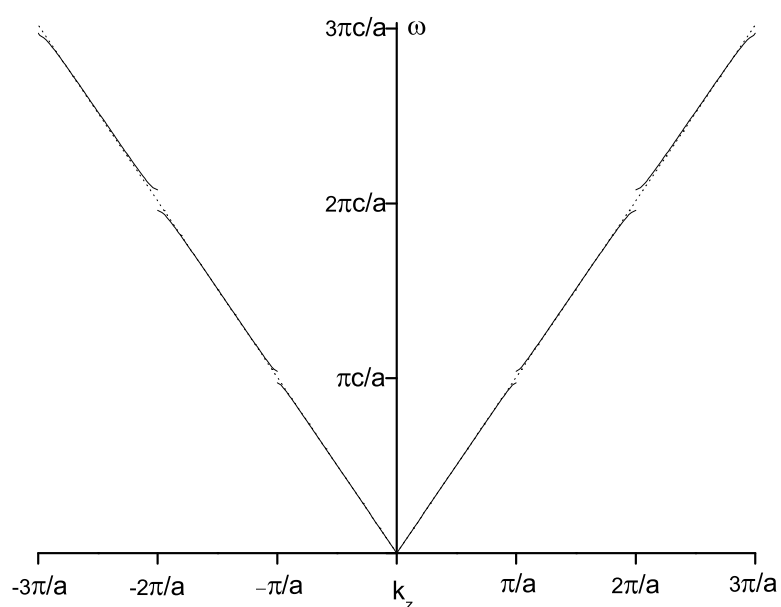


FIGURE 1.2 – Ouverture de bandes interdites aux bords de la zone de Brillouin (contraste d'indices : 0.02). En traits pointillés est reprise la relation de dispersion dans le cas d'un matériau homogène d'indice de réfraction équivalent. Cet indice correspond à une moyenne \bar{n} sur les indices présents dans la structure.

contraste d'indices faible et des longueurs d'onde grandes par rapport à la période de la multicouche. Dans le cas des structures naturelles observées, le très faible contraste d'indices garantit l'ouverture des bandes interdites photoniques.

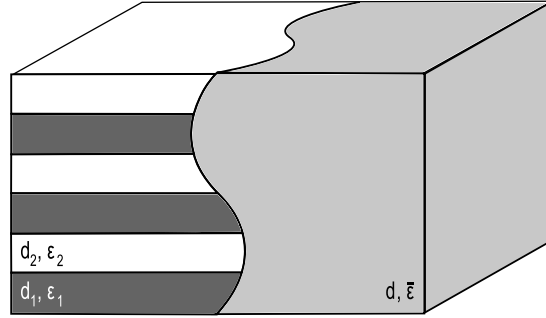


FIGURE 1.3 – Afin de déterminer la longueur d'onde dominante en réflexion de la multicouche, on l'assimile à un matériau homogène, d'épaisseur d et de constante diélectrique effective $\bar{\epsilon}$.

Dans la structure, le nombre d'onde vertical k'_z est maintenant exprimé par :

$$k'_z = \sqrt{\left[\bar{n}\frac{\omega}{c}\right]^2 - k_y^2} = \sqrt{\left[\bar{n}\frac{\omega}{c}\right]^2 - \left[n_0\frac{\omega}{c}\sin\theta\right]^2}.$$

En introduisant l'indice moyen, on perd provisoirement toute notion de périodicité. Celle-ci réapparaît cependant en imposant l'ouverture de la bande interdite aux bords de la zone de Brillouin, c'est-à-dire :

$$k_z = m\frac{\pi}{a}.$$

En égalant les expressions de k'_z et k_z , on trouve la longueur d'onde réfléchie à l'angle d'incidence θ :

$$\lambda = \frac{2a\sqrt{\bar{n}^2 - n_0^2\sin^2\theta}}{m} \quad (1.1)$$

qui donne, pour autant qu'une valeur de m conduise à une longueur d'onde dominante dans le spectre visible, la couleur dominante réfléchie par la multicouche. Notons que, très souvent dans les systèmes biologiques, $m = 1$ donne la longueur d'onde dominante réfléchie dans le spectre visible. Celle-ci correspond à une bande interdite photonique, c'est-à-dire interdite de propagation dans la structure, ce qui génère une forte réflectance. Le calcul des longueurs d'onde réfléchies consiste

donc à repérer la position de ces bandes interdites sur le spectre électromagnétique.

Remarquons que si l'on augmente l'angle d'incidence, la longueur d'onde diminue, ce qui correspond à un décalage vers le bleu dans le spectre visible. Ce phénomène de modification de couleur avec l'angle d'incidence est appelé *iridescence*, et est caractéristique des colorations dues à une multicouche.

Notons également qu'à l'incidence normale, soit pour $\theta = 0$, on trouve la formule :

$$\lambda = \frac{2a\bar{n}}{m}. \quad (1.2)$$

Dans la plupart des cas étudiés par la suite, les spectres sont mesurés à incidence normale. Cette seconde formule correspondant à ce type de mesure (angle d'incidence nul), elle s'avérera très utile par la suite, afin de déterminer la longueur d'onde dominante réfléchiée par les structures rencontrées.

Nous avons donc à notre disposition une formule très simple permettant de calculer aisément la longueur d'onde réfléchiée par un empilement d'un grand nombre de périodes.

1.2 Détermination des indices de réfraction moyens d'une multicouche

Comme nous venons de le voir, dans le cas de faibles contrastes d'indices de réfraction, une multicouche peut être assimilée à un matériau homogène d'indice de réfraction effectif¹ \bar{n} . Dans la pratique, on procède non pas avec les indices de réfraction, mais avec les constantes diélectriques ($\bar{n} = \sqrt{\bar{\epsilon}}$). Reste dès lors à déterminer cette constante diélectrique effective.

Les multicouches sont connues pour présenter une biréfringence de forme [55–57]. Aux grandes longueurs d'onde ($\lambda \gg d_1, d_2$), on peut donc définir deux

1. Les termes *indice de réfraction moyen* et *indice de réfraction effectif* sont ici utilisés tels des synonymes. Dans la littérature scientifique, le premier est usité dans le cas d'une moyenne arithmétique, alors que le second est généralement réservé à l'étude de la percolation (théories de Maxwell-Garnett et de Bruggeman, qui n'ont pas été développées dans le cadre de cette thèse de doctorat).

constantes diélectriques, ε_{\parallel} et ε_{\perp} , qui ne sont pas sans rappeler les formules d'assemblage des capacités :

$$d\varepsilon_{\parallel} = d_1\varepsilon_1 + d_2\varepsilon_2 \quad (1.3)$$

$$\frac{d}{\varepsilon_{\perp}} = \frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}. \quad (1.4)$$

La constante diélectrique effective est donnée par la moyenne arithmétique de ces deux constantes diélectriques :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}}{2}.$$

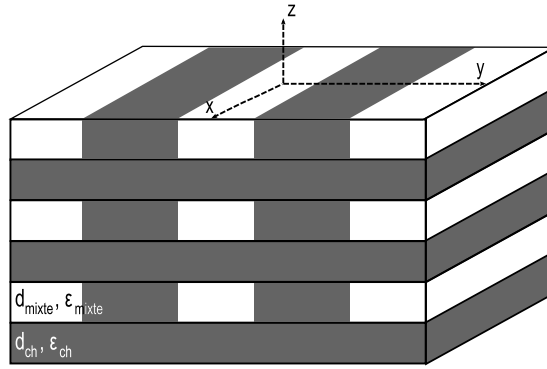


FIGURE 1.4 – Multicouche formée par l'alternance de couches de chitine, et de couches mixtes composées de chitine et d'air.

Les structures étudiées sont des multicouches composées de chitine et d'air. Comme le montre la figure 1.4, ces multicouches sont formées par l'alternance de couches strictement composées de chitine (épaisseur d_{ch} , constante diélectrique ε_{ch}), et de couches mixtes, composées de chitine et de zones d'air (épaisseur d_{mixte} , constante diélectrique ε_{mixte}). Pour déterminer la constante diélectrique d'une telle structure, il suffit de reprendre les équations (1.3) et (1.4) juste établies en remplaçant correctement les paramètres de ces deux types de couches :

$$d\varepsilon_{\parallel} = d_{ch}\varepsilon_{ch} + d_{mixte}\varepsilon_{mixte}$$

$$\frac{d}{\varepsilon_{\perp}} = \frac{d_{ch}}{\varepsilon_{ch}} + \frac{d_{mixte}}{\varepsilon_{mixte}}.$$

Remarquons que dans le cas des couches mixtes, il s'agit à nouveau de structures de type multicouches (dans les directions latérales), formées cette fois d'un empilement périodique de chitine et de zones d'air. La valeur de la constante diélectrique de ces couches mixtes, ε_{mixte} , est donc également obtenue sur base des équations (1.3) et (1.4).

Pour toutes les modélisations, l'indice de réfraction de la chitine est évalué à 1.56, valeur tirée de la référence [58]. Depuis lors, cette valeur est largement utilisée, avec succès, pour les modélisations de structures formées de chitine [59–61]. Cette valeur est supposée constante sur tout le spectre visible. Bien que ce ne soit pas le cas, les variations sont cependant suffisamment faibles que pour avoir une incidence négligeable sur les spectres de réflectance. Il n'est pas non plus tenu compte du faible facteur d'absorption de la chitine.

Chapitre 2

Spectroscopie

L'oeil humain, bien qu'il soit un organe perfectionné, est loin de fournir des informations objectives. Un observateur peut assimiler telle couleur au bleu, alors qu'un autre la voit plutôt verte [62,63]. En fait, la couleur d'un objet ne se construit que dans le cerveau de l'observateur [2]. Pour caractériser physiquement une impression visuelle, il est donc indispensable de définir de manière univoque les propriétés d'une surface. Un outil remplit ce rôle : le spectrophotomètre. Ce dernier permet, grâce à un réseau, de décomposer un rayonnement en ses composantes fréquentielles. On ne parle plus alors en terme d'impressions colorées, mais de longueurs d'onde.

Deux spectrophotomètres (Avaspec-2048 de la firme Avantes et Cary 5000 de la firme Varian) ont été utilisés lors de l'étude des huit spécimens¹. La raison de l'utilisation de ces deux appareils est qu'ils sont complémentaires, en ce sens que leurs gammes de longueurs d'onde, ainsi que d'angles d'incidence, sont différentes. Par ailleurs, l'un fournit des données qualitatives, l'autre quantitatives.

Dans un premier temps, le principe de fonctionnement de ces spectrophotomètres est brièvement décrit, ainsi que les caractéristiques plus spécifiques à chacun. Les méthodes d'analyse utilisées pour obtenir les différents spectres à partir de ces deux spectrophotomètres sont ensuite abordées. Enfin, une brève description de la technique de préparation d'un échantillon termine ce chapitre.

1. Les spectres expérimentaux repris dans cette dissertation doctorale ont tous été mesurés avec l'Avaspec-2048. La principale raison est qu'il est le seul des deux spectrophotomètres à permettre des mesures à incidence normale. Cependant, nous nous permettons de décrire également le Cary 5000 dans ce chapitre, puisqu'il figure parmi les outils expérimentaux utilisés pour l'analyse spectroscopique.

2.1 Principe de fonctionnement des spectrophotomètres

Comme il a déjà été signalé, un spectrophotomètre permet de décomposer la lumière en ses composantes fréquentielles. Il s'agit d'un appareil dispersif, défini par deux caractéristiques fondamentales que sont le pouvoir de résolution (également appelé résolvance) et la luminosité.

Le pouvoir de résolution d'un appareil optique est sa capacité à distinguer des détails fins d'un objet. Il est fonction de la longueur d'onde réfléchi par l'objet et de la distance angulaire entre deux points de l'objet. Il est défini comme la distance entre deux éléments d'un objet qui permet d'en obtenir deux images séparées. On dit alors que l'objet est *résolu*.

La luminosité qualifie en quelque sorte la sensibilité du spectrophotomètre vis-à-vis du rayonnement électromagnétique renvoyé par un objet. Une source de faible luminance, c'est-à-dire envoyant une faible intensité lumineuse, doit pouvoir être détectée et correctement décomposée par le spectrophotomètre.

Les deux spectrophotomètres utilisés sont basés sur le principe du monochromateur Czerny-Turner (Fig. 2.1). Ce dernier est constitué des éléments suivants :

Une source (A) : Elle sert à éclairer l'échantillon. Tant dans le cas de l'Avaspec-2048 que du Cary 5000, elle est formée par la combinaison d'une source au deuterium (couvrant l'ultraviolet proche et le début du spectre visible) et d'une source halogène (couvrant le reste du spectre visible et le proche infrarouge). La lumière halogène est focalisée à travers une petite ouverture dans l'ampoule de deuterium.

Une première fente (B) : Placée au point focal du miroir *collimateur*, elle modifie le pouvoir de résolution ainsi que la luminosité du spectrophotomètre. Une fente étroite permet de se rapprocher de la résolvance intrinsèque du disperser. Une fente large permet de bénéficier d'une meilleure luminosité.

Un miroir *collimateur* (C) : Un collimateur rend les rayons d'un faisceau lumineux parallèles.

Un réseau (D) : Il permet de décomposer un rayon lumineux en son spectre de longueurs d'onde.

Un miroir *focaliseur* (E) : Comme son nom l'indique, ce miroir permet de focaliser le faisceau.

Une seconde fente (F) : Placée cette fois au point focal du miroir *focaliseur*, elle permet de sélectionner une mince bande spectrale du faisceau décomposé.

Un détecteur (G) : Il s'agit d'une barrette linéaire CCD (Avaspec-2048) ou d'un ensemble de photodiodes (Cary 5000), qui permet d'obtenir le spectre de l'intensité de lumière reçue en fonction de la longueur d'onde.

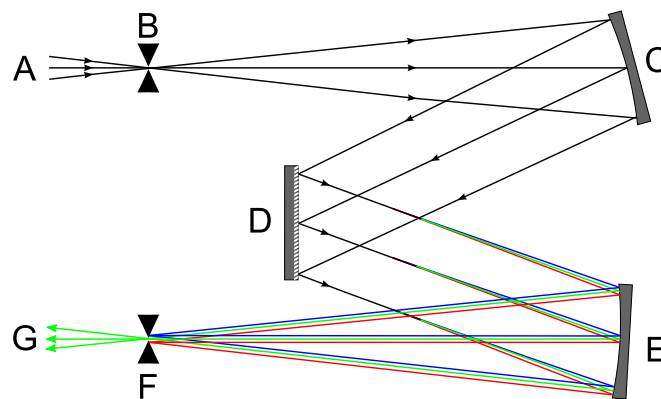


FIGURE 2.1 – Schéma de principe d'un monochromateur Czerny-Turner.

Pour information, le monochromateur Czerny-Turner est un monochromateur à réseau plan, destiné à l'étude du spectre proche ultraviolet, visible et infrarouge, tandis qu'un monochromateur à réseau concave est plutôt utilisé dans le cadre d'analyses en ultraviolet lointain. Il existe d'autres types de monochromateurs (Ebert-Fastie, Monk-Gillieson, Littrow, ...), qui diffèrent selon le type de miroir utilisé, leur orientation ainsi que leur disposition. Le Czerny-Turner a l'avantage de permettre un meilleur contrôle des aberrations chromatiques [64].

Spectrophotomètre Avaspec-2048

L'Avaspec-2048 est un spectrophotomètre à fibres optiques. La gamme spectrale de cet appareil s'étend de 250 nm à 900 nm. Son avantage principal est sa facilité d'utilisation et la rapidité de l'acquisition du spectre. En effet, tout le spectre, de réflectance comme de transmission, est obtenu instantanément, et non pas par pas de longueur d'onde. Ceci est lié au type de détecteur utilisé. En

effet, il s'agit ici d'une barrette linéaire CCD qui capte simultanément l'ensemble du spectre décomposé. L'inconvénient de ce type de mesure réside dans la plus faible résolution de l'appareil (résolution : 5 nm).

Spectrophotomètre Cary 5000

Le spectrophotomètre Cary 5000 possède une gamme de mesure qui s'étend de 175 nm à 3300 nm. Le mode de fonctionnement reste proche de celui de l'Avaspec-2048, si ce n'est que la détection est réalisée à l'aide d'un ensemble de photodiodes. Le faisceau décomposé est analysé longueur d'onde par longueur d'onde. L'acquisition est plus lente, mais plus précise (résolution : 1 nm).

2.2 Acquisition du spectre de réflectance

L'utilisation d'un spectrophotomètre permet d'obtenir le spectre de réflectance d'un échantillon. On peut ainsi déterminer les longueurs d'onde réfléchies en fonction de l'angle d'incidence. Le mode spéculaire correspond au cas d'une réflexion cohérente dans un plan perpendiculaire à la surface et selon un angle opposé à l'angle d'incidence.

2.2.1 Spectrophotomètre Avaspec-2048

Expérimentalement, la grandeur que l'on mesure ne correspond pas à la réflectance, c'est-à-dire le rapport d'intensité entre le rayon lumineux réfléchi (noté r) et incident (noté i) :

$$R = \frac{|r|^2}{|i|^2}$$

mais à ce que l'on appelle le *facteur de réflexion* (noté R_F). On observe le rapport de l'intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon I_{ech} par rapport à une intensité de référence I_{ref} :

$$R_F = \frac{I_{ech}}{I_{ref}}.$$

Dans le cas du spectrophotomètre Avaspec-2048, la référence est un matériau diffuseur blanc (polytétrafluoroéthylène²), qui a l'avantage de présenter une bonne stabilité à long terme. La réflectance de ce diffuseur est supérieure à 98% dans le visible (Fig. 2.2), ce qui convient parfaitement au type de mesure réalisé. Notons que le fait d'utiliser ce diffuseur blanc comme référence implique que l'on puisse avoir des spectres dont le facteur de réflexion dépasse 100%. Ceci s'explique par le fait que nos échantillons peuvent être plus réfléchissants que le diffuseur. Dès lors, l'amplitude des spectres obtenus ne doit pas être prise en compte. Sur base des données du spectre de la figure 2.2, il pourrait être possible d'obtenir une mesure absolue de la réflectance. Cependant, ces données ne sont pas fournies par la firme Avantes.

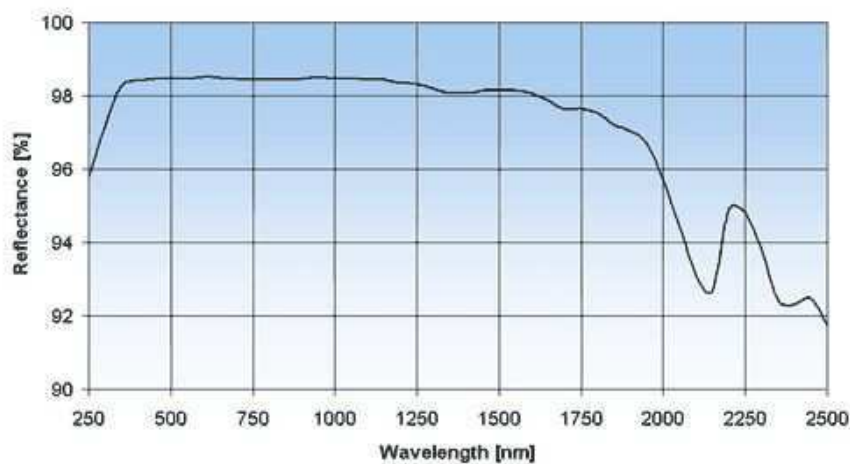


FIGURE 2.2 – Spectre de réflectance du diffuseur blanc de référence Avantes.

Avant chaque mesure, le spectre de référence avec ce diffuseur blanc est enregistré dans les mêmes conditions que celles pour l'échantillon. L'angle d'incidence de la lumière doit être identique pour les deux spectres. C'est également le cas pour le temps d'intégration du détecteur CCD. Plus le temps d'intégration est long, plus le détecteur est exposé à la lumière pendant un balayage, et plus le signal est d'intensité importante. Il faut aussi que le nombre de balayages sur lesquels est effectuée la moyenne soit identique.

2. Ce polymère, découvert en 1938 par le chimiste R. Plunkett, est notamment commercialisé sous la marque déposée Téflon[®].

Dans le cas du spectrophotomètre Avaspec-2048, il est nécessaire de réaliser un spectre *noir* (noté I_{noir_n}). Ceci permet d'éliminer une partie du bruit du signal, dû aux perturbations extérieures. Le spectre obtenu obéit alors à la formule suivante :

$$R_{F_n} = \frac{I_{ech_n} - I_{noir_n}}{I_{ref_n} - I_{noir_n}}$$

où n symbolise chaque pixel du détecteur. Expérimentalement, il s'agit d'éteindre le signal d'entrée et de réaliser un spectre sans échantillon, afin de capter la lumière parasite ainsi que le bruit lumineux aléatoire (provenant de l'éclairage indirect).

Ce spectrophotomètre permet de mesurer des spectres pour des angles variant de 0 à 75 degrés par pas de 15 degrés. Il est également possible d'utiliser une sphère intégratrice, ce qui donne alors une information sur la lumière diffusée dans toutes les directions, et non plus uniquement dans la direction spéculaire (Fig. 2.3). L'avantage de ce spectrophotomètre est qu'il est compact et très simple d'utilisation. Cependant, sa gamme d'utilisation ne s'étend que du proche ultraviolet (250 nm) au très proche infrarouge (900 nm).

Bien que fournissant un spectre dont l'intensité n'est pas absolue, le spectrophotomètre Avaspec-2048 fournit des informations utiles telles que l'intensité relative du spectre de réflectance, et plus particulièrement la position du ou des pic(s) de réflectance, soit les longueurs d'onde dominantes réfléchies par l'échantillon. Un outil permet ensuite d'associer, à chacun de ces maxima, une dénomination standardisée : le diagramme de chromaticité (Fig. 2.4), établi en 1931 par la Commission Internationale de l'Eclairage. Cette dénomination définit de manière univoque le nom à donner à telle couleur pour nos deux observateurs cités au début de ce chapitre. Le lecteur trouvera, en annexe, une brève introduction aux concepts de colorimétrie (Annexe B, p. 175).

Par abus de langage, les mesures sont qualifiées de spectres de *réflectance*. Or, du fait que la mesure de l'échantillon est comparée à celle d'une référence, ces spectres devraient plutôt être appelés spectres de mesure du *facteur de réflexion*. Ce raccourci langagier a cependant l'avantage de ne pas alourdir les propos.

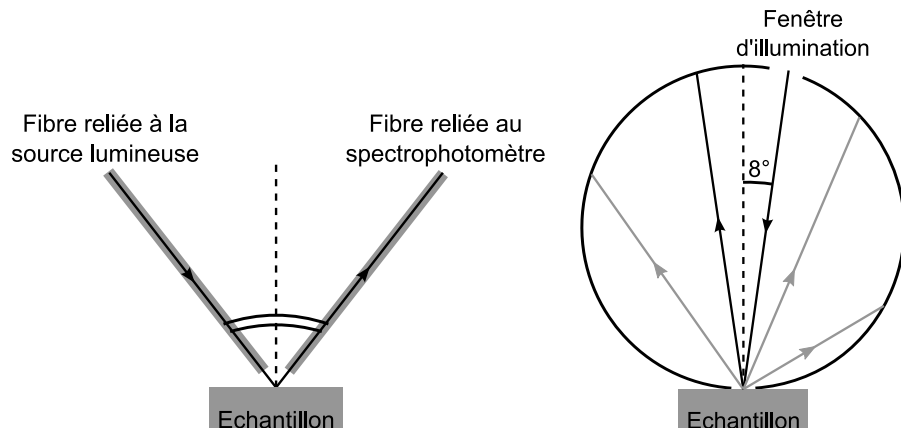


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des configurations de mesure spectrophotométrique spéculaire (gauche) et diffuse (droite). Dans le cas d'une mesure spéculaire, une première fibre amène l'intensité lumineuse. Une seconde, placée dans le même plan avec un angle égal et opposé, recueille l'intensité réfléchie. Les mesures de l'intensité diffusée sont, elles, réalisées au moyen d'une sphère intégratrice. Dans ce cas, l'échantillon est éclairé selon un angle proche de la normale (8°). Cette disposition permet de mesurer l'intensité des rayons spéculaire (en noir sur le schéma) et diffusés (en gris) par l'échantillon. L'intensité réfléchie est récoltée sur la quasi-totalité de la surface interne de la sphère, et amenée au spectrophotomètre.

2.2.2 Spectrophotomètre Cary 5000

Le spectrophotomètre Cary 5000 est très proche, du point de vue de la démarche expérimentale, du spectrophotomètre Avaspec-2048. Cependant, il permet de travailler sur une gamme bien plus étendue : de 175 nm à 3300 nm. On peut ajouter à ce spectrophotomètre un polariseur Glan-Taylor. Il s'agit d'un polariseur formé de deux prismes biréfringents séparés par une mince couche d'air (Fig. 2.5). Cette géométrie permet de séparer les rayons ordinaire (polarisation s) et extraordinaire (polarisation p), et donc d'obtenir un faisceau polarisé linéairement (s ou p).

Pour obtenir un spectre de réflectance, il faut également prendre un spectre de référence, ainsi qu'un spectre noir. Cependant, dans le cas du Cary 5000, la référence n'est plus un diffuseur blanc, mais un miroir d'argent. L'avantage principal de ce spectrophotomètre est qu'il offre la possibilité d'obtenir des mesures absolues, c'est-à-dire des valeurs exactes pour le spectre de réflectance. Le Cary 5000 ne donne accès qu'à des angles d'incidence compris entre 20 et 70 de-

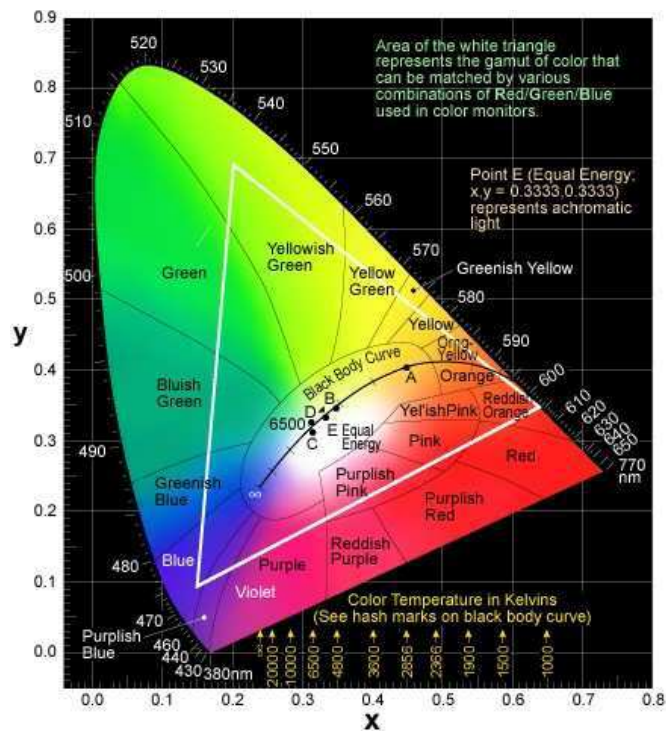


FIGURE 2.4 – Diagramme de chromaticité établi par la Commission Internationale de l'Eclairage en 1931.

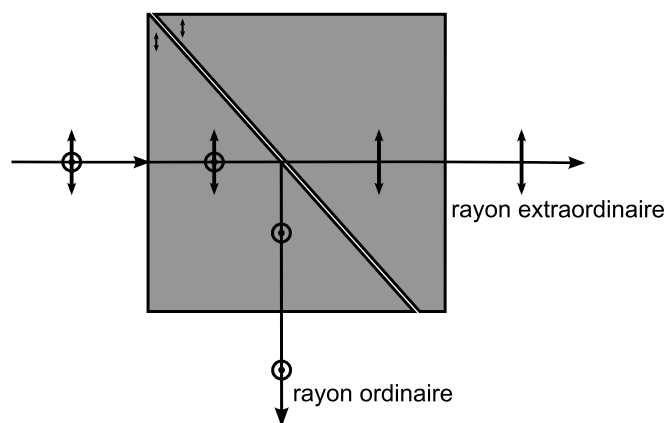


FIGURE 2.5 – Représentation schématique d'un polariseur Glan-Taylor.

grés, mais tous les angles compris entre ces deux valeurs limites sont accessibles, contrairement à l'Avantes qui fonctionne par pas de 15 degrés.

2.3 Méthode de préparation d'un échantillon

Que ce soit pour le spectrophotomètre Avaspec-2048 ou Cary 5000, la méthode de préparation d'un échantillon est identique. Dans un premier temps, un morceau est prélevé au niveau de l'élytre³ pour un coléoptère, de l'aile pour un papillon. Idéalement, l'échantillon doit être relativement grand (au minimum 0.5×0.5 cm), découpé dans une zone homogène du point de vue de la coloration et aussi plan que possible. Cet échantillon est ensuite collé sur une lame de verre (recouverte de papier noir si l'échantillon est transparent ou translucide), et éventuellement pressé à l'aide d'une autre lame si l'échantillon n'est pas suffisamment plat. Les mesures peuvent alors être réalisées.

3. Les élytres sont les ailes antérieures, dures et cornées, qui recouvrent au repos les ailes postérieures des coléoptères.

Chapitre 3

Microscopie

Les colorations observées chez les huit espèces étudiées sont d'origine structurale, c'est-à-dire induites par des interférences de la lumière dans des structures particulières, contrairement aux couleurs pigmentaires, qui agissent par absorption, par un pigment, d'une partie du spectre visible. Il nous faut dès lors un outil pour déterminer ces structures nanométriques.

Le microscope optique permet, dans un premier temps, de localiser avec précision où se situe le phénomène de coloration. Comme nous le verrons plus particulièrement dans la seconde partie de cette thèse, consacrée à l'étude de colorations produites par des structures d'échelles différentes, il est parfois indispensable de déterminer quels sont les éléments qui portent la coloration (élytre d'un coléoptère, écaille recouvrant les ailes d'un papillon, ...), ainsi que leurs spécificités (structuration de l'élytre, courbure éventuelle de l'écaille, ...).

Cependant, puisque les structures ont des dimensions de l'ordre des longueurs d'onde du spectre visible (centaine de nanomètres), un microscope optique ne suffit pas pour en étudier la morphologie complète. Pour cela, il est impératif d'utiliser un microscope électronique à balayage ou en transmission.

Ce chapitre vise à apporter quelques informations utiles concernant l'étude de structures à l'aide d'un microscope. Une première section concerne le microscope optique. Son principe de fonctionnement est brièvement abordé. Ensuite, les microscopes électroniques à balayage (SEM - *Scanning Electron Microscope*) et en transmission (TEM - *Transmission Electron Microscope*) sont décrits, ainsi que les méthodes spécifiques de préparation des échantillons.

3.1 Le microscope optique

Le microscope optique est un outil permettant de former d'un objet une image agrandie à l'aide de lentilles. Le premier fut conçu en 1590 par Hans Janssen et son fils Zacharias [65], deux fabricants de lentilles néerlandais. Mais il est loin de ressembler au modèle que nous connaissons actuellement. La conception de ce dernier est due à Antoine van Leeuwenhoeck [66].

3.1.1 Principe de fonctionnement

Un microscope optique (Fig. 3.1) est composé au minimum des éléments suivants :

Une platine : C'est une surface plane et horizontale sur laquelle on dépose l'objet à analyser. Des volets métalliques permettent de fixer l'échantillon, placé sur une lame de verre.

Un tube optique : Il s'agit d'un cylindre contenant les lentilles formant l'objectif et l'oculaire.

Des vis de mise au point : La vis macrométrique permet de grands déplacements verticaux de la platine. La vis micrométrique permet des mouvements moins amples. Toutes deux permettent de faire la mise au point sur l'objet observé.

Un diaphragme : Il permet de contrôler la quantité de lumière passant dans le système optique.

Une source lumineuse : Elle éclaire l'échantillon, soit par le dessus (réflexion), soit par le dessous (transmission).

A ces éléments s'ajoutent d'autres, plus complexes, permettant divers traitements : des filtres (polariseurs, filtres colorés, ...), des systèmes de capture d'images (caméra vidéo, caméra CCD, ...), etc..

Le microscope optique à notre disposition permet d'analyser des échantillons en réflexion ou en transmission. Le spécimen à analyser peut ainsi soit être éclairé par le dessus à travers l'optique de grossissement (réflexion), soit par le dessous (transmission).

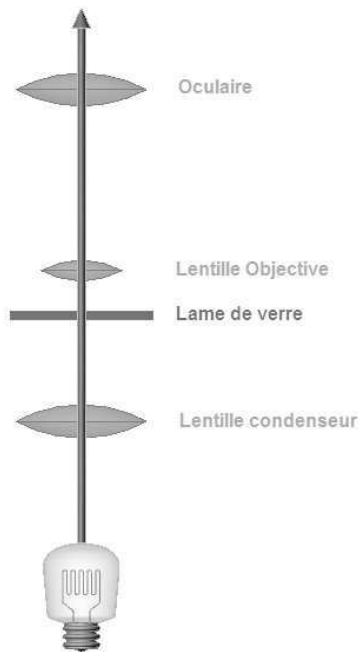


FIGURE 3.1 – Représentation schématique d'un microscope optique en mode transmission [Source : Renaud Vigneron].

3.1.2 Les limites du microscope optique

La taille de l'image peut être augmentée, mais pas indéfiniment. En effet, la limite de diffraction, critère élaboré par Abbe [67], permet d'établir le pouvoir de résolution d'un microscope. Avant d'établir ce critère, il est utile de définir le concept de disque d'Airy [13,67], du nom de l'astronome britannique George Biddell Airy.

Un objectif parfaitement stigmatique produit, pour chaque point de l'objet examiné, une petite tache appelée figure de diffraction ou disque d'Airy. Cette image de diffraction est composée d'une tache circulaire lumineuse (maximum central) entourée d'anneaux sombres séparés par des anneaux brillants (anneaux de diffraction).

Le critère de Abbe [67] stipule que deux sources sont résolues de manière minimale quand elles sont séparées par le rayon r de leur disque d'Airy, c'est-à-dire quand le centre du disque d'Airy d'un point particulier tombe sur le premier

minimum du disque d’Airy d’un autre point :

$$r = 0,6098 \frac{\lambda}{NA}$$

où λ est la longueur d’onde et NA l’ouverture numérique de l’objectif, c’est-à-dire le produit de l’indice de réfraction d’immersion de l’objet et du sinus de l’angle sous lequel on voit le diamètre de l’objectif à partir de l’objet. Dans le cas du microscope optique, le terme d’ouverture est couramment utilisé pour décrire l’ouverture d’une lentille.

Les structures observées sont de l’ordre de la centaine de nanomètres. L’étude morphologique de ces structures nécessite une résolution dix fois supérieure, afin de les distinguer avec suffisamment de précision. C’est ici que le microscope optique passe le relais aux microscopes électroniques.

3.2 Les microscopes électroniques

Tout comme le microscope optique, le microscope électronique permet d’étudier une image agrandie de l’échantillon. Mais là où le premier utilise un faisceau de photons, le second implique un faisceau d’électrons, permettant d’atteindre une résolution de l’ordre de la dizaine de nanomètres. Cette résolution permet, dans notre cas, d’étudier les détails morphologiques des échantillons prélevés sur les insectes.

En 1932, l’ingénieur allemand Max Knoll et le physicien Ernst Ruska, Allemand également, construisent le premier microscope électronique en transmission à l’Université de Berlin [68]. Il est encore rudimentaire, mais il annonce déjà clairement ce que seront les microscopes électroniques d’aujourd’hui. Ce premier prototype est constitué d’un tube de verre auquel sont rattachés à une extrémité l’échantillon et à l’autre un canon à électrons. Bien plus tard, en 1986, Ruska recevra le Prix Nobel de Physique pour cette invention.

En 1935, Knoll commence à se préoccuper de la formation d’une image en réflexion. A cet effet, il imagine l’utilisation des électrons secondaires produits par l’impact d’un faisceau, fortement localisé, sur la surface d’un échantillon conducteur. L’image résulte du balayage de la surface par ce faisceau localisé.

C'est en 1942 que le physicien russe Vladimir Zworykin [69] réalise le premier microscope électronique à balayage en réflexion. Ce microscope peut analyser la surface d'un matériau opaque mais n'a pas alors la même résolution que le microscope électronique en transmission. Fin des années 40, Sir Richard Oatley [70] lance une recherche sur le SEM à l'Université de Cambridge, au Royaume-Uni. Ken Sander, puis Dennis McMullan travaillent en collaboration avec Richard Oatley lui-même. En 1952, ils réalisent un SEM d'un pouvoir de résolution de 50 nm qui, surtout, rend un effet de relief extraordinaire, caractéristique des SEM actuels. Plus tard, en 1960, Everhart et Thornley [71] inventent le détecteur qui porte leur nom et va considérablement accélérer le développement du SEM.

En 1938, le système de balayage utilisé dans le SEM est repris par l'Allemand Manfred von Ardenne [72] pour améliorer le microscope électronique en transmission.

3.2.1 Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage permet d'atteindre une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette résolution permet d'observer et de mesurer les structures à l'origine des phénomènes de coloration étudiés dans cette thèse de doctorat. Cette section explique dans un premier temps le principe de fonctionnement du SEM. Ensuite, la méthode de préparation des échantillons propre au SEM est décrite.

Principe de fonctionnement du SEM

Un microscope électronique à balayage (Fig. 3.2) se compose des éléments suivants :

Une source d'électrons : Il s'agit d'un canon thermoionique ou à émission de champ générant un faisceau d'électrons.

Un condenseur : Il est généralement formé d'une ou plusieurs lentilles électromagnétiques, d'un diaphragme d'ouverture variable et d'un dispositif optique permettant d'orienter toute l'intensité du faisceau vers l'échantillon.

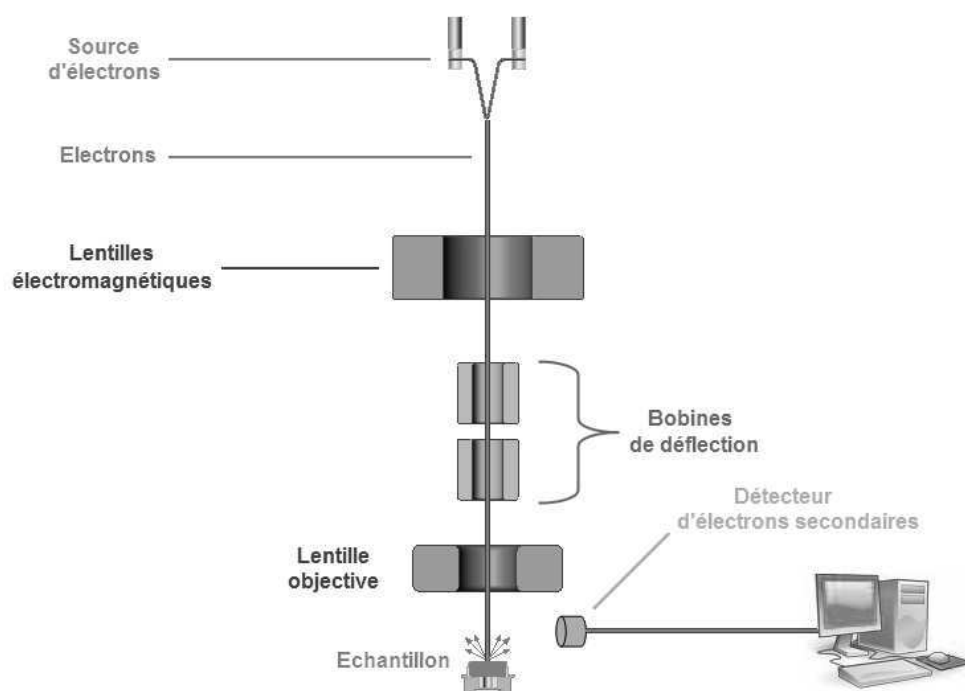


FIGURE 3.2 – Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [Source : Renaud Vigneron].

Des bobines de déflexion : Une paire de bobines électromagnétiques permet de défléchir le faisceau d'électrons. Elles sont habituellement placées l'une au dessus de l'autre. Ainsi, si la première décale le faisceau d'un angle α dans une direction, la seconde peut être utilisée pour décaler le faisceau d'un angle β dans la direction perpendiculaire, permettant ainsi le balayage d'une surface rectangulaire.

Une lentille objectif : Elle peut être soit électrostatique, soit magnétique. Elle permet de focaliser le faisceau d'électrons avec précision sur la surface de l'échantillon.

Une chambre d'analyse : Elle contient un support sur lequel on dispose le spécimen à analyser qui, en haute résolution, ne peut dépasser la dimension de quelques millimètres. Certains microscopes *environnementaux* disposent de chambres beaucoup plus grandes mais les contraintes sur la géométrie ne permettent pas d'optimiser spécifiquement la résolution.

Un détecteur d'électrons secondaires : Il s'agit d'un dispositif qui détecte un rayonnement ou des particules chargées, utilisé pour former une image ou un spectre. La plupart du temps, on utilise la génération d'électrons secondaires mais, en exploitant aussi les rayons X, l'analyse chimique locale devient possible.

Un système informatique : Il génère l'image et la reporte sur des supports variés.

Tout cet appareillage est maintenu sous vide par un système de pompes, ce qui évite la diffusion des électrons du faisceau. Théoriquement, un vide parfait signifie qu'il n'y a aucune molécule. En pratique, cela est impossible à réaliser. On se contente d'un environnement avec une pression de gaz suffisamment faible (10^{-7} à 10^{-10} mbar) pour que le libre parcours des électrons soit supérieur à la distance moyenne entre les molécules résiduelles et éviter ainsi la diffusion du faisceau.

Le canon à électrons génère un faisceau d'électrons. Ce faisceau est ensuite orienté par le condenseur vers l'échantillon. Les bobines de déflexion permettent de balayer systématiquement la surface à analyser, ligne après ligne. Chaque point balayé émet un signal sous forme d'électrons secondaires dont l'intensité dépend du relief de la surface. En effet, le pôle d'émission des électrons secondaires

est directionnel, ce qui implique une intensité différente en fonction du relief. Ce signal est détecté, amplifié, puis récupéré par le système informatique pour produire l'image finale. Chaque point bombardé dans la colonne correspond à un point de l'image. L'intensité lumineuse sur l'image dépend de l'angle entre la direction du détecteur et la normale à la surface bombardée. Les variations d'intensité associées à l'inclinaison des surfaces donnent une information sur le relief.

Une difficulté majeure dans le traitement des images obtenues par la microscopie est qu'il s'agit d'images en deux dimensions. Il faut donc interpréter avec précaution des images bidimensionnelles afin d'y déceler des structures qui sont, elles, tridimensionnelles.

Préparation des échantillons

Tout comme dans le cas de la spectroscopie, un morceau d'élytre ou d'aile est prélevé. Ce morceau, de taille suffisamment grande, est ensuite plongé dans l'azote liquide et découpé aux dimensions adéquates (typiquement 0.5×0.5 cm). Cette méthode permet de plus grandes chances d'obtenir une fracture nette de la structure étudiée, et donc une meilleure visibilité de la structure présente dans la tranche sur les images de microscopie. Le morceau est ensuite monté sur un porte-échantillon destiné au microscope électronique à balayage.

Pendant l'examen au SEM, l'échantillon est soumis au bombardement par des charges électroniques. Si l'échantillon est isolant, et c'est le cas pour les échantillons d'origine biologique, il se charge jusqu'à repousser le faisceau électronique. Pour éviter cela, on dépose sur l'échantillon une fine couche d'or (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres) qui élimine les charges négatives en les conduisant vers la masse du microscope.

3.2.2 Le microscope électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission possède un pouvoir de résolution au mieux égal à la longueur d'onde du rayonnement qu'il utilise. Son pouvoir de résolution est de l'ordre du nanomètre. Tout comme pour le microscope électronique à balayage, la méthode de préparation des échantillons est spécifique.

Principe de fonctionnement du TEM

Comme son nom l'indique, le microscope électronique en transmission (Fig. 3.3) permet d'examiner un échantillon par transparence, avec un faisceau incident d'électrons. Ce type de microscope se compose des éléments principaux suivants :

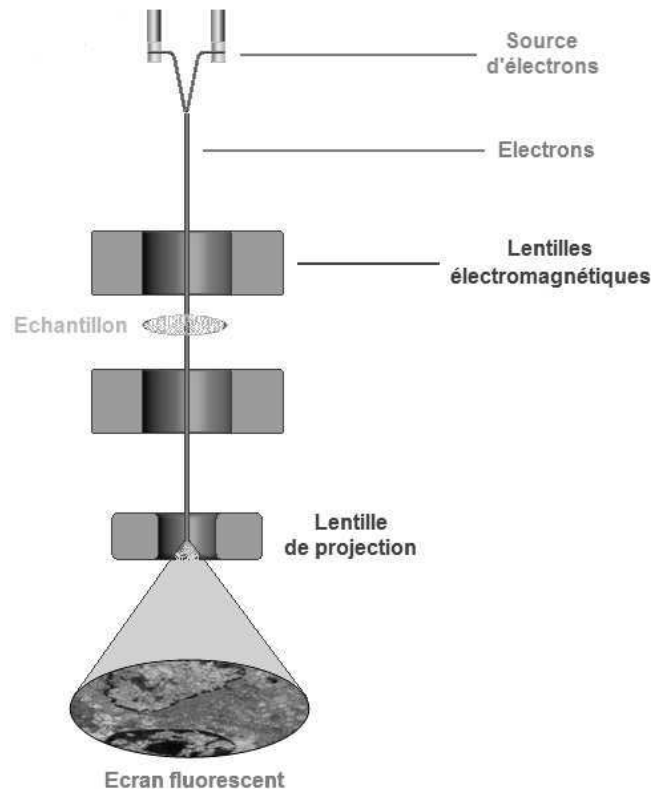


FIGURE 3.3 – Représentation schématique d'un microscope électronique en transmission [Source : Renaud Vigneron].

Une source d'électrons : A nouveau, il s'agit d'un canon thermoionique ou à émission de champ générant un faisceau d'électrons.

Un condenseur : Il est formé par une ou plusieurs lentilles magnétiques. Il permet de modifier le diamètre du faisceau bombardant l'échantillon.

Une chambre d'analyse : Elle contient un support sur lequel on dispose le spécimen à analyser, qui ne peut dépasser la dimension de quelques millimètres.

Des lentilles de projection : Ce second groupe de lentilles magnétiques permet de focaliser l'image, d'adapter son agrandissement et de former l'image sur un écran sensible. Contrairement au SEM, ces lentilles sont situées sous l'échantillon.

Un écran fluorescent : Il transforme l'image électronique en image optique.

Un système informatique : Il génère l'image et la reporte sur des supports variés.

Ces éléments sont également maintenus sous vide (10^{-7} à 10^{-10} mbar).

Préparation des échantillons

Pour pouvoir être examiné, l'échantillon doit être stable sous vide et suffisamment mince pour transmettre les électrons. Certains échantillons (poudres, fibres translucides, ...) ne nécessitent pas de traitement. Mais ce n'est pas le cas des échantillons prélevés sur des insectes. Il faut alors suivre différentes étapes.

La première consiste à découper l'échantillon à analyser puis à le stabiliser à l'aide d'un ou plusieurs fixateurs chimiques. Ces blocs sont ensuite déshydratés et imbibés par une résine époxy, lentement polymérisée par la chaleur. Le bloc est alors suffisamment dur pour pouvoir être débité en fines tranches par un ultramicrotome. Le bloc à découper est placé sur un bras mobile de bas en haut et passe devant un couteau de diamant. Avant chaque passage, le bras est avancé. Les coupes s'étalent bord à bord sur un plan d'eau. Les rubans ainsi formés sont recueillis sur une petite grille métallique de 3 mm de diamètre qui est le support standard accepté par tous les TEM. Au besoin, on peut contraster les structures en déposant des atomes de métaux lourds (plomb, uranium, ...), qui arrêtent les électrons dans le microscope.

Deuxième partie

Etude de matériaux hygrochromes naturels

La seconde partie de cette dissertation doctorale est consacrée à l'étude de quatre coléoptères qualifiés d'hygrochromes. En effet, chacune de ces espèces présente une coloration produite par une structure poreuse spécifique qui, lorsqu'elle est infiltrée, induit une modification de la couleur observée.

Les deux premières analyses concernent les élytres du coléoptère *Hoplia coerulea*, qui virent du bleu au vert lorsqu'ils sont imprégnés, et du longicorne *Tmesisternus rafaellae*, qui virent du jaune au rouge. Il s'agit bien d'une modification de la couleur réfléchie, confirmée par l'analyse à l'aide d'un spectrophotomètre. Pour les deux insectes, les images de microscopie électronique mettent à jour l'existence d'une multicouche poreuse. La modélisation de celle-ci permet ensuite de prouver que cette structure est bien à l'origine de la coloration observée, et ce que le matériau soit sec ou imprégné d'eau.

Le quatrième chapitre étudie la casside *Charidotella egregia*, qui possède deux états colorés : l'état de repos, de couleur dorée d'apparence métallique, et l'état "excité" de couleur rouge d'apparence diffusante. Des spécimens vivants ont été importés du Panama et le mécanisme permettant le basculement de coloration entre les deux états a pu être mis en évidence. Le système colorant dans la cuticule est formé de deux couches distinctes : la première, profonde, est formée d'un lit de pigments rouges, entretenus par des cellules vivantes. La seconde, plus superficielle, est une multicouche diélectrique capable de produire une réflexion jaune doré. Ce réflecteur est composé de couches comportant des zones poreuses réparties aléatoirement dans la structure. Si ces zones sont remplies de liquide, la multicouche diélectrique est suffisamment cohérente pour produire une forte réflexion dorée. Par contre, lorsque les pores sont évacués, le matériau perd sa périodicité, ce qui ne permet plus la réflexion. Le miroir doré devient une couche translucide qui laisse voir la couche diffusante rouge.

Un phénomène semblable intervient dans un autre coléoptère tropical : le *Dynastes hercules*, qui possède une multicouche formée de lames de chitine très minces séparées par des couches d'air relativement épaisses. Cette multicouche, sèche, associée à la présence de corrugations latérales, produit la couleur vert-olive des élytres de ce coléoptère. En ce sens, il ne s'agit donc plus d'une structure unidimensionnelle (variation des indices de réfraction dans une seule direction), comme c'est le cas chez les trois insectes étudiés précédemment, mais tridimensionnelle. L'absorption d'eau provenant de l'humidité ambiante détruit le cristal

photonique en diminuant le contraste d'indices. L'humidité transforme donc cette couche en une lame transparente, à travers laquelle les couches profondes, très absorbantes (contenant une forte concentration de pigments noirs, la mélanine) deviennent visibles. Sous ambiance humide, le coléoptère devient donc noir.

Il est remarquable de constater, particulièrement au travers des études sur *Charidotella egregia* et *Dynastes hercules*, qu'un même type de structure puisse aboutir à deux phénomènes différents. Ainsi, le réflecteur de la casside est transparent lorsque l'insecte est sec, alors que celui du dynaste est transparent quand il est justement imprégné d'eau. De tels mécanismes se révèlent intéressants concernant d'éventuelles applications biomimétiques. Pour chacune des espèces étudiées, quelques réalisations possibles sont d'ailleurs listées, certaines étant actuellement dans le commerce ou encore à l'état de prototypes.

Chapitre 3

Hoplia coerulea

La *Hoplia coerulea* (Fig. 3.1) [73] est un coléoptère présentant une coloration bleue d'aspect métallique qui montre également une faible iridescence. Lorsque l'on augmente l'angle d'observation par rapport à la normale au plan de l'élytre (incidence rasante), on constate un décalage de la couleur du bleu vers le violet. Ce phénomène est typique des colorations produites par des multicouches et, comme le montreront les images de microscopie électronique à balayage, une telle structure est à l'origine de la coloration vive de l'insecte. La coloration de l'insecte a déjà fait l'objet d'une étude approfondie en 2005 [74]. Cependant, le caractère hygrochrome de l'insecte n'avait alors pas été perçu. En effet, lorsque l'insecte est placé dans un environnement humide, sa coloration passe du bleu au vert (Fig. 3.2).

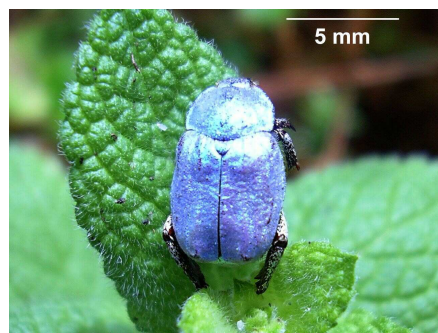


FIGURE 3.1 – *Hoplia coerulea*.

La hoplie bleue appartient à la famille des *Scarabaeidae*. On la retrouve dans les pays méridionaux d'Europe à proximité des cours d'eau, notamment sur les



FIGURE 3.2 – Modification de la coloration de la *Hoplia coerulea*. La photographie du dessus montre le coléoptère après passage dans un milieu humide (coloration verte). Ensuite, à mesure que l'eau s'évapore, la coloration verte disparaît jusqu'au retour à la coloration bleue initiale. Le temps moyen entre les deux états extrêmes est de l'ordre de 15 minutes.

bosquets de menthe. Seul le mâle présente cette coloration bleue très vive, la femelle étant de couleur foncée avec quelques zones violettes (Fig. 3.3). Il semble que la coloration bleue du mâle joue un rôle dans le processus de parade amoureuse, bien que ceci n'ait pas fait l'objet d'une étude. Il est à noter que le caractère hygrochrome des élytres du mâle n'a, à ce jour, pas encore été observé en milieu naturel. C'est la raison pour laquelle nous éviterons de spéculer sur l'intérêt, d'un point de vue biologique, de cet aspect hygrochrome.



FIGURE 3.3 – *Spécimens mâle (haut) et femelle (bas) de la Hoplia coerulea. Le mâle présente une coloration bleue très vive, alors que la femelle est foncée avec quelques taches violettes.*

Les spécimens utilisés dans le cadre de cette étude proviennent indistinctement de bourses d'échanges pour collectionneurs ou de collectes réalisées dans le sud de la France.

3.1 Analyse spectrale

Un échantillon a été prélevé sur un spécimen mâle. Les spectres ont été mesurés avec le spectrophotomètre Avantes en configuration spéculaire. Seules les mesures aux angles d'incidence de 15 et 60 degrés sont reprises, les angles intermédiaires ne fournissant pas d'information supplémentaire.

Les spectres de gauche de la figure 3.4 confirment la coloration bleu violacé (voir diagramme de chromaticité de la CIE, fig. 2.4, p. 26) de l'insecte. On constate que si l'angle d'incidence est augmenté, le pic de réflexion se déplace

vers les plus petites longueurs d'onde, dans ce cas le violet [CIE], conformément à ce qui est observé. Bien qu'elle soit faible, il existe donc bien une iridescence, phénomène laissant supposer que la coloration provient d'une multicouche.

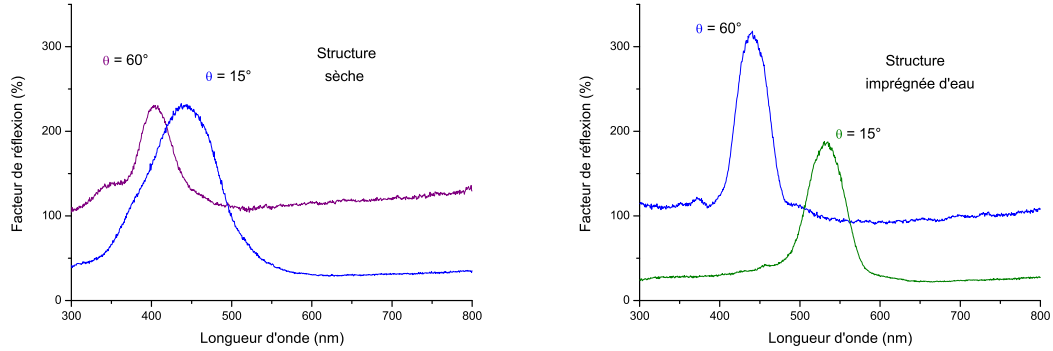


FIGURE 3.4 – Spectres de réflectance de la *Hoplia coerulea* sèche (gauche) et imprégnée d'eau (droite), mesurés pour les angles d'incidence de 15° et 60° .

L'élytre a ensuite été plongé dans l'eau pendant une demi-heure afin d'imprégner la structure, et ce entre chacune des mesures effectuées. Les spectres de droite cette fois de la figure 3.4 concordent bien avec l'aspect visuel de l'insecte. En effet, sous incidence normale, on observe une coloration vert jaunâtre [CIE], qui vire au bleu violacé [CIE] lorsque l'on augmente l'angle d'incidence. Cette fois, l'iridescence est plus marquée, la richesse spectrale¹ de l'échantillon imprégné est supérieure à celle de l'échantillon sec. Ceci concorde avec les prédictions théoriques de *Deparis et al.* [52], qui stipulent que la richesse spectrale est supérieure pour des multicouches dont le contraste d'indices de réfraction est plus faible à rapport d'épaisseur constant. Or, lorsque la structure est infiltrée, l'air d'indice de réfraction égal à 1 est remplacé par l'eau d'indice de réfraction égal à 1.33. On diminue donc le contraste d'indices, puisque l'indice de réfraction de la chitine de 1.56 est resté inchangé.

La figure 3.5 montre la variation de la coloration de l'insecte à mesure que l'eau s'évapore. On observe bien un déplacement du pic principal de la zone verte vers la zone bleue du spectre visible à mesure que l'eau s'évapore. Remarquons

1. La richesse spectrale [52,75] qualifie la variation de la longueur d'onde réfléchie lorsque l'angle d'incidence est augmenté. Plus elle est grande, plus la gamme de longueur d'onde par laquelle passe l'échantillon est large.

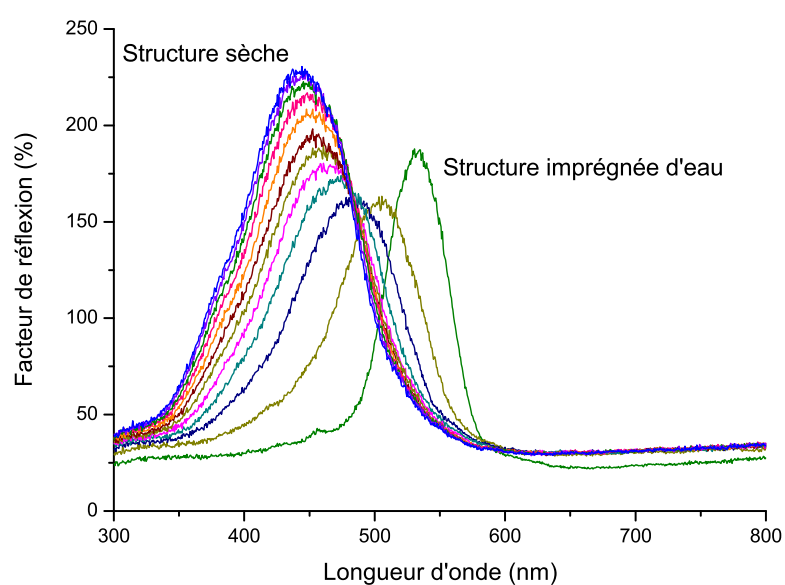


FIGURE 3.5 – Série de spectres de la *Hoplia coerulea* mesurés pour un angle d'incidence de 15° (mesure spéculaire) lors de l'évaporation de l'eau imprégnant la structure. On constate le déplacement du pic principal de la gamme de longueurs d'onde correspondant au vert vers celle liée au bleu. Le processus de séchage prend approximativement 5 minutes (intervalle de trente secondes entre chaque mesure).

que le pic devient également plus large lors de l'évaporation de l'eau, en accord avec l'influence du contraste d'indices sur la largeur du pic [52]. En effet, au plus le contraste est grand (état sec), au plus le pic est large.

3.2 Analyse morphologique

En analysant un prélèvement d'élytre de l'insecte à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Fig. 3.6), on constate qu'il est recouvert d'écailles. Ces écailles grossièrement circulaires ont un diamètre approximatif de $80\ \mu\text{m}$, pour une épaisseur d'environ $3.5\ \mu\text{m}$. Observées avec un microscope optique, on s'aperçoit que ce sont elles qui sont à l'origine de la coloration bleue. Il est dès lors apparu intéressant d'analyser la structure interne d'une telle écaille.

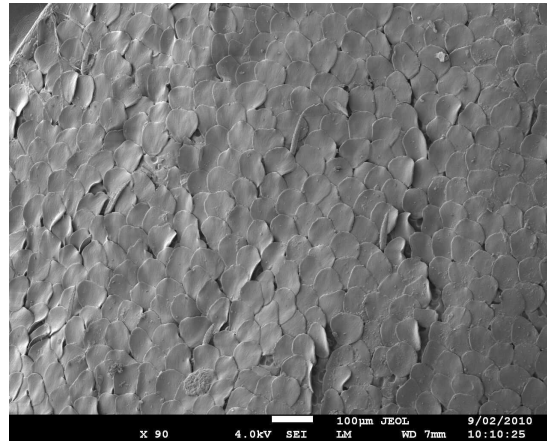


FIGURE 3.6 – Image SEM de la surface d'un élytre de la *Hoplia coerulea*. L'élytre est recouvert d'écailles plus ou moins circulaires d'un diamètre d'environ $80\ \mu\text{m}$.

L'image de gauche de la figure 3.7 confirme l'existence d'une multicouche. On observe en effet l'alternance d'une douzaine de couches homogènes faites de chitine et de couches mixtes formées de chitine et de zones vides. Les images de microscopie électronique permettent également de déterminer les paramètres de cette multicouche. Ainsi, sa période a est de $175\ \text{nm}$, soit l'addition de l'épaisseur d'une couche de chitine ($35\ \text{nm}$) et de celle d'une couche formée par des zones de chitine et des zones d'air ($140\ \text{nm}$).

L'image de droite de la figure 3.7 montre une vue du dessus de la multicouche qui laisse apercevoir la structure des couches mixtes, formées de chitine et de

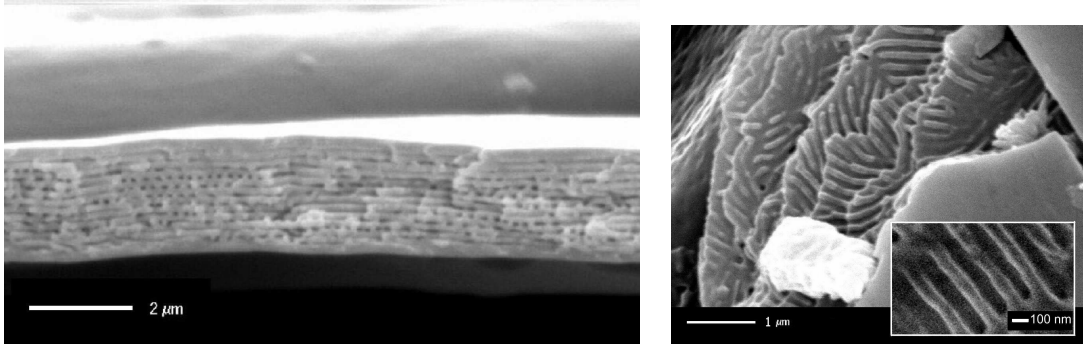


FIGURE 3.7 – Images SEM de la *Hoplia coerulea* : (gauche) multicouche à l’origine de la coloration de l’insecte, (droite) vue du dessus permettant de déterminer les paramètres des couches formées de chitine et d’air, (droite encart) vue rapprochée sur la surface d’une couche mixte.

zones d’air. A nouveau, on peut déterminer les paramètres sur base des images de microscopie. Ainsi, la largeur des bâtonnets de chitine est estimée à 90 nm et celle des zones vides à 85 nm. Remarquons que l’orientation de ces bâtonnets varie au sein même d’une couche mixte, ainsi que d’une couche à la suivante.

Les paramètres de la multicouche ont donc été évalués et vont permettre, dans la prochaine section, de confirmer par la modélisation que la multicouche est bien à l’origine de la coloration bleue de l’insecte. Comme nous le verrons, ces paramètres permettront également d’expliquer le changement de coloration lorsque la structure est imprégnée d’eau.

3.3 Modélisation

3.3.1 Détermination de la longueur d’onde dominante en réflexion

Comme nous l’avons vu à la section 1.1, il est possible de déterminer la longueur d’onde dominante réfléchi par la multicouche trouvée chez l’insecte en utilisant la formule suivante [Eq. (1.1), p. 15] :

$$\lambda = \frac{2a\sqrt{\bar{n}^2 - \sin^2 \theta}}{m}.$$

Notons que θ est défini comme l'angle d'incidence par rapport à la surface de la multicouche. La période a pu être déterminée à l'aide des images de microscopie électronique : $a = 175$ nm. Il nous reste donc à déterminer l'indice de réfraction moyen \bar{n} . Pour cela, on utilise les valeurs des épaisseurs fournies par la microscopie électronique et celles des constantes diélectriques trouvées dans la littérature pour l'air et la chitine [58]. La méthode expliquée à la section 1.2 donne ainsi une valeur de 1.31. Dès lors, la longueur d'onde dominante est estimée à :

$$\lambda = \frac{2 \times 175 \sqrt{1.31^2 - \sin^2 15}}{1} = 449 \text{ nm.}$$

Cette valeur est en très bon accord avec le pic principal du spectre de gauche (structure sèche) de la figure 3.4 (courbe bleue annotée $\theta = 15^\circ$).

La même méthode peut être appliquée en supposant les zones vides non plus remplies d'air, mais d'eau ($n = 1.33$). La période est supposée identique, bien que certaines études [76] tendent à prouver que l'imprégnation d'eau modifie la période de la multicouche. L'indice de réfraction moyen est maintenant évalué à 1.47. La longueur d'onde dominante en réflexion vaut dès lors :

$$\lambda = \frac{2 \times 175 \sqrt{1.47^2 - \sin^2 15}}{1} = 506 \text{ nm.}$$

Tout comme précédemment, cette valeur est en bon accord avec le pic principal du spectre de droite (structure imprégnée d'eau) de la figure 3.4 (courbe verte annotée $\theta = 15^\circ$).

3.3.2 Modélisation sous forme d'une multicouche

Alors que l'évaluation de la longueur d'onde dominante en réflexion donne des résultats proches des spectres expérimentaux, elle permet uniquement de rendre compte du pic principal des spectres de réflectance. Pour reproduire numériquement les spectres, il nous faut passer à la modélisation sur base des matrices de transfert (Annexe A, p. 165). Les résultats de cette modélisation sont présentés à la figure 3.8, pour la multicouche sèche et imprégnée.

Ces résultats sont à comparer aux spectres expérimentaux (Fig. 3.4, courbes annotées $\theta = 15^\circ$). Conformément à ces derniers, on observe une modification de

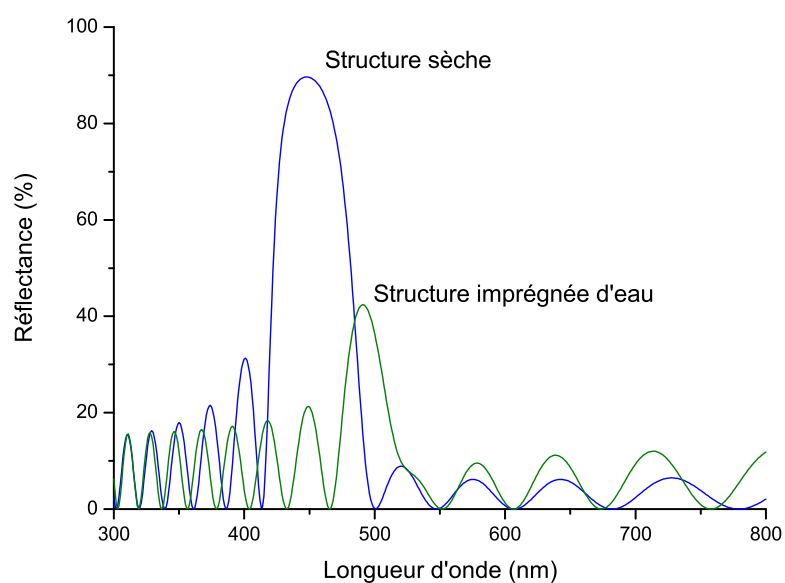


FIGURE 3.8 – Spectres de réflectance calculés sur base des paramètres de la multicouche observée chez la *Hoplia coerulea*. La courbe bleue correspond au cas où la structure est sèche, la courbe verte au cas où elle est imprégnée d'eau. Les spectres ont été simulés pour un angle d'incidence de 15° en conformation spéculaire.

la position du pic principal selon que la multicouche soit imprégnée (pic principal dans la zone verte du spectre visible) ou non (pic principal dans la zone bleue). Les spectres calculés reflètent également la diminution d'intensité et l'affinement du pic dans le cas de la couche imprégnée.

Cependant, les pics simulés sont beaucoup plus étroits que les pics mesurés. Ceci peut s'expliquer d'une part parce qu'il existe une incertitude angulaire dans le cas des spectres mesurés. En effet, la multicouche est éclairée selon un angle de 15° . Or, le faisceau est beaucoup plus large que les écailles étudiées et ces écailles ne sont pas strictement ordonnées à la surface de l'élytre. D'autre part, notre modèle ne tient pas compte du désordre présent dans la structure réelle, responsable d'une variation des épaisseurs et des indices de réfraction de la multicouche du coléoptère. Notre modèle ordonné laisse également apparaître des résonances de Fabry-Pérot (les oscillations de part et d'autre du pic principal dans les spectres). Ces résonances sont dues aux interfaces de la multicouche. Elles ne sont pas présentes dans les spectres expérimentaux parce qu'une fois de plus, les interfaces ne sont pas aussi nettes.

3.4 Conclusion

Les écailles du coléoptère *Hoplia coerulea* comportent une structure photonique intéressante, formée par l'alternance d'une douzaine de couches de chitine et de couches mixtes composées de zones vides et de chitine. Ces zones vides, trop petites pour provoquer la diffraction des ondes lumineuses, permettent de moduler le facteur de réflexion des couches mixtes. Il apparaît dès lors un contraste d'indices entre les deux types de couches, générant une structure réfléchissant, dans ce cas-ci, une coloration bleue métallique intense. Cependant, la couche mixte s'avérant poreuse, l'imprégnation d'eau dans la structure modifie la couleur réfléchie. Ainsi, l'insecte devient vert lorsqu'il est placé dans un environnement au taux d'humidité élevé.

Tout l'avantage de ce type de structure est qu'en fonction d'un paramètre difficilement évaluable par l'homme, le taux d'humidité en l'occurrence, les matériaux hygrochromes changent de couleur de façon radicale et facilement identifiable à l'oeil nu. Ce type de matériaux, permettant une mesure qualitative, pourrait être

utile notamment dans l'industrie agro-alimentaire. Des pastilles qui changent de couleur lorsque la chaîne du froid a été rompue, sont actuellement utilisées². Il serait possible de faire de même, mais cette fois en fonction du taux d'humidité, auquel sont sensibles certaines denrées alimentaires (dégradation plus rapide).

2. Le site internet d'une entreprise parmi d'autres, active dans ce domaine : <http://www.evidencia.biz/francais/products/temperature-labels.htm>

Chapitre 4

Tmesisternus rafaellae

Le *Tmesisternus rafaellae* (Fig. 4.1) appartient à la famille des *Cerambycidae*, vernaculairement appelés longicornes de par la présence de très longues antennes chez la plupart des membres de cette famille. Tout comme la huppe que nous venons d'étudier, il s'agit d'un coléoptère présentant, outre une coloration métallique vive, une iridescence. Cependant, à la différence de cette dernière, elle est bien plus marquée. En effet, le *Tmesisternus rafaellae* est de couleur jaune et vire au vert lorsque l'on augmente l'angle d'incidence. On peut observer cette iridescence sur la figure ci-dessous : la couleur jaune est visible sur le dos de l'insecte, et vire progressivement au vert à mesure que l'on s'approche du bord externe de la cuticule, soit des surfaces pour lesquelles l'angle d'incidence est rasant. Une fois de plus, une multicouche est à l'origine de la coloration de l'insecte, ce qui sera démontré dans ce chapitre en s'appuyant sur les images de microscopie électronique à balayage et sur la modélisation de la structure photonique observée.



FIGURE 4.1 – *Tmesisternus rafaellae*.



FIGURE 4.2 – Modification de la coloration du *Tmesisternus rafaellae*. La photographie du dessus montre le longicorne après passage dans un milieu humide (coloration rouge). Ensuite, à mesure que l'eau s'évapore, la coloration rouge disparaît jusqu'au retour à la coloration jaune initiale. Le temps moyen entre les deux états extrêmes est de l'ordre de 15 minutes. Notons que les pattes ainsi que les antennes changent également de couleur.

Au-delà du phénomène d'iridescence, c'est le caractère hygrochrome de l'insecte qui a attiré notre attention. En effet, placé dans un milieu au taux d'humidité élevé, on constate une modification de la coloration de la cuticule du coléoptère. Alors que la hopleie passe du bleu au vert lorsqu'elle est soumise à une hygrométrie élevée, le *Tmesisternus raphaelae* passe du jaune au rouge (Fig. 4.2). Le mécanisme de ce changement de couleur s'avère en fait similaire à celui présent chez la hopleie. Il s'agit d'une multicouche poreuse qui, lorsqu'elle est imprégnée d'eau, réfléchit une gamme de longueurs d'ondes différente. Le fait de pouvoir semblablement expliquer le phénomène d'hygrochromisme chez deux coléoptères différents conforte notre méthodologie, à savoir les observations spectroscopiques de l'insecte étudié, l'étude à l'aide d'un microscope électronique et la modélisation de la structure supposée à l'origine de la coloration sur base des paramètres fournis par les images SEM. En quelque sorte, l'étude du *Tmesisternus raphaelae* renforce celle de la *Hoplia coerulea*, et donne poids aux analyses ultérieures.

Originaires d'Indonésie, les spécimens étudiés ont été achetés lors d'une bourse d'échanges pour collectionneurs. Bien qu'il existe des différences au niveau de la coloration au sein d'une même espèce (on peut s'apercevoir de telles différences en comparant la figure 4.1 à la dernière photo de la figure 4.2), la description du changement de couleur reste identique : la cuticule passe d'un jaune verdâtre au rouge lorsque la cuticule de l'insecte est imprégnée d'eau. L'un des spécimens a donc été préparé afin de l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre, objet de la section suivante.

4.1 Analyse spectrale

A nouveau, le spectrophotomètre Avantes a été utilisé pour réaliser l'analyse spectrale de l'échantillon. Dans le cas du *Tmesisternus raphaelae*, nous ne nous sommes pas intéressés à l'iridescence, mais uniquement à l'hygrochromisme. Ainsi, les spectres de la figure 4.3 ont été réalisés pour un angle d'incidence de 15° en configuration spéculaire. L'échantillon a d'abord été imbibé d'eau, afin de provoquer le changement de coloration, puis une mesure du facteur de réflexion a été prise toutes les minutes jusqu'à évaporation complète de l'eau, soit le retour à la couleur initiale.

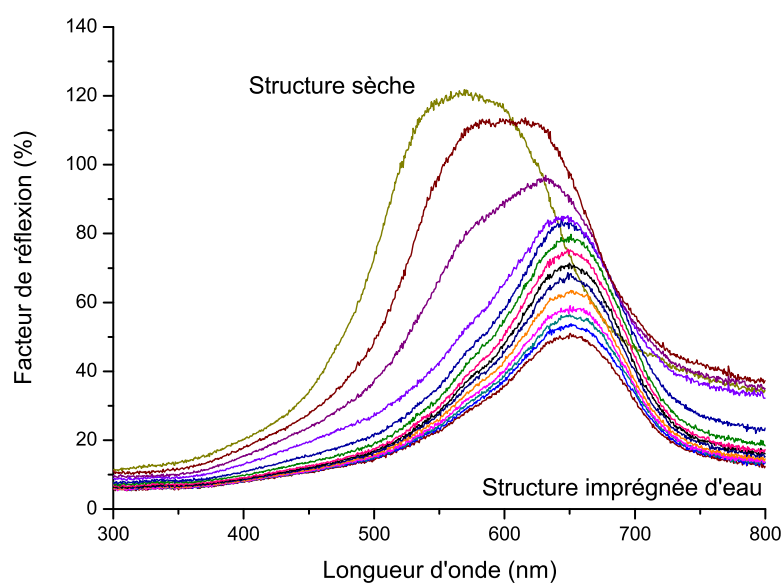


FIGURE 4.3 – Série de spectres du *Tmesisternus rafaellae* mesurés pour un angle d'incidence de 15° (mesure spéculaire) lors de l'évaporation de l'eau imprégnant la cuticule. On constate le déplacement du pic principal de la gamme de longueurs d'onde correspondant au rouge vers celle liée à une couleur jaune verdâtre. Le processus de séchage prend approximativement 15 minutes (intervalle d'une minute entre chaque mesure).

Lorsque l'élytre est imprégné d'eau, le spectre montre un pic principal aux alentours de 650 nm, soit une couleur rouge (voir diagramme de chromaticité de la CIE, fig. 2.4, p. 26). Ensuite, à mesure que l'eau s'évapore, le pic se déplace vers les plus petites longueurs d'onde, tout en augmentant en intensité, jusqu'à se stabiliser vers 560 nm, soit une coloration jaune verdâtre [CIE]. Ces spectres sont en adéquation avec la perception.

4.2 Analyse morphologique

La coloration métallique du *Tmesisternus rafaellae*, ainsi que le phénomène d'iridescence, suggèrent la présence d'une multicouche. En effet, les images SEM obtenues (Fig. 4.4) le confirment. Cette multicouche se situe dans les écailles modifiées, ressemblant à des poils, que l'on trouve sur la cuticule de l'insecte.

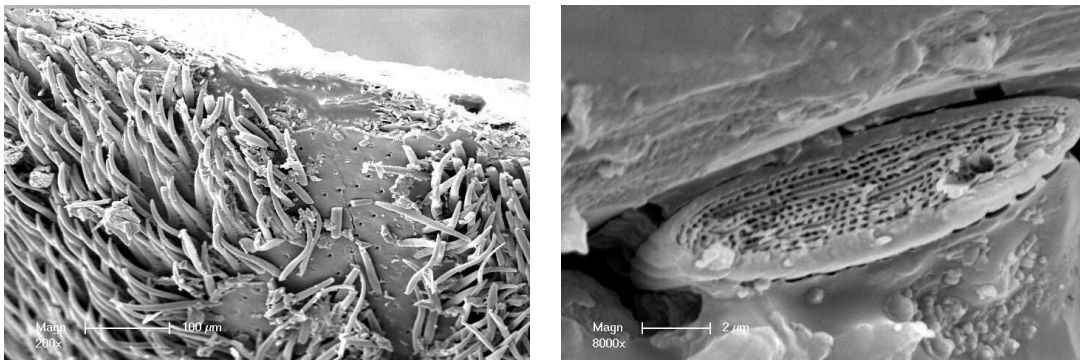


FIGURE 4.4 – Images SEM d'un élytre de *Tmesisternus rafaellae*. (Gauche) La cuticule est recouverte d'écailles modifiées, qui ressemblent à des poils. (Droite) Vue de la section d'une de ces écailles. On aperçoit un empilement de couches homogènes de chitine et de couches mixtes de chitine et d'air.

L'empilement périodique est formé de douze couches de chitine (épaisseur : 85 nm), en alternance avec des couches mixtes (épaisseur : 130 nm) composées de chitine et de zones vides. Concernant les couches mixtes, la part de chitine est de 15%, laissant 85% d'espace vide. Nous sommes bien en présence d'une structure de type multicouche, qui peut être imprégnée d'un liquide.

4.3 Modélisation

4.3.1 Détermination de la longueur d'onde dominante en réflexion

Tâchons dans un premier temps, tout comme pour la hopleie, de déterminer la longueur d'onde dominante en réflexion, aussi bien lorsque le *Tmesisternus rafaellae* est sec que lorsqu'il est imprégné d'eau. Pour cela, reprenons la formule (1.1) :

$$\lambda = \frac{2a\sqrt{\bar{n}^2 - \sin^2 \theta}}{m}.$$

La période est estimée à partir des images SEM ($a = 85 + 130 = 215$ nm), alors que l'angle d'incidence est repris des mesures spectroscopiques ($\theta = 15^\circ$). Il nous reste à déterminer l'indice de réfraction moyen de la multicouche considérée comme un matériau d'indice effectif \bar{n} . En procédant selon la méthode décrite à la section 1.2 (p. 16), on obtient un indice de réfraction effectif de 1.31 dans le cas où l'insecte est sec. Dès lors, la longueur d'onde dominante en réflexion est donnée par (pour $m = 1$) :

$$\lambda = 2 \times 215 \times \sqrt{1.31^2 - \sin^2 15} = 552 \text{ nm.}$$

Cette valeur est à comparer avec le spectre annoté "Structure sèche" de la figure 4.3, dont le pic principal est centré sur 560 nm. Le bon accord entre cette première approximation et la valeur expérimentale conforte l'hypothèse que la multicouche soit à l'origine de la coloration du longicorne.

Qu'en est-il lorsque la multicouche est imprégnée d'eau ? En procédant de même concernant l'indice de réfraction effectif, mais en supposant cette fois les espaces vides remplis d'eau ($n = 1.33$), on obtient un indice de réfraction moyen de 1.46. Dès lors, la longueur d'onde dominante devient :

$$\lambda = 2 \times 215 \times \sqrt{1.46^2 - \sin^2 15} = 618 \text{ nm.}$$

L'accord est moins bon avec la valeur expérimentale de 650 nm. Cependant, on constate bien un déplacement du pic principal vers les plus grandes longueurs d'onde. Il faut se rappeler que le modèle ici assimile la multicouche à un milieu

homogène d'indice effectif, et malgré cette approximation, l'accord reste satisfaisant et surtout, le comportement global est respecté.

4.3.2 Modélisation sous forme d'une multicouche

Revenons à la méthode des matrices de transfert (Annexe A, p. 165), utilisée aussi dans le cas de la hoplie, afin de modéliser le spectre de réflectance d'une structure telle celle trouvée chez le *Tmesisternus rafaellae*, sur base des paramètres obtenus à l'aide des images de microscopie électronique. Les résultats sont montrés à la figure 4.5.

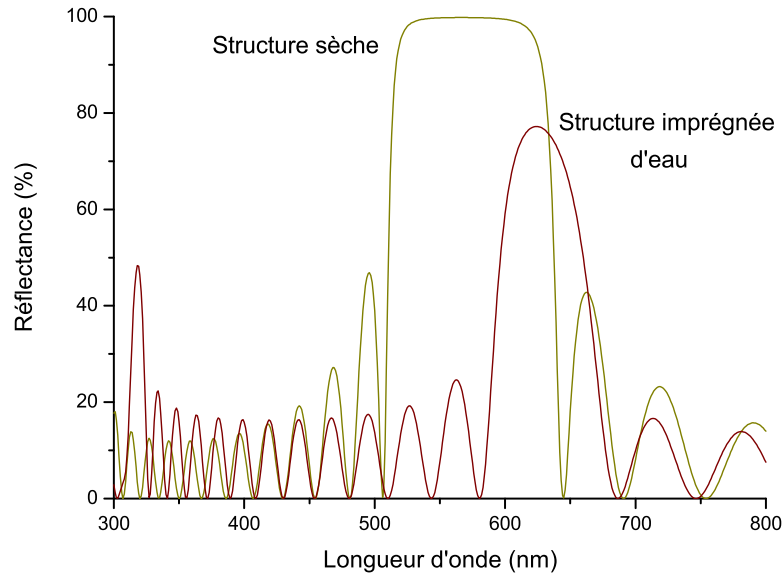


FIGURE 4.5 – Spectres de réflectance calculés sur base des paramètres de la multicouche observée chez le *Tmesisternus rafaellae*. La courbe kaki correspond au cas où la structure est sèche, la courbe bordeaux au cas où elle est imprégnée d'eau. Les spectres ont été simulés pour un angle d'incidence de 15° en conformation spéculaire.

La première courbe, annotée "Structure sèche", est centrée sur 570 nm, ce qui est en adéquation avec la valeur expérimentale de 560 nm. Si l'on suppose que les espaces vides sont remplis d'eau, l'indice de réfraction des couches mixtes est alors modifié, et le résultat des simulations numériques est le spectre annoté "Structure imprégnée d'eau". On constate un déplacement vers les plus grandes

longueurs d'onde, ainsi qu'une diminution de l'intensité. Ces deux phénomènes sont également observés expérimentalement.

4.4 Conclusion

Tout comme chez la hopleie, la coloration ainsi que le phénomène d'hygrochromisme trouvent leur origine dans une multicouche poreuse. La mise en évidence de la présence de cette structure a été réalisée d'une part via les images de microscopie électronique, d'autre part par la modélisation, donnant des résultats proches des spectres expérimentaux. Cette seconde analyse renforce donc la méthodologie employée dans un premier temps pour la hopleie. Notons que, tant pour la hopleie que pour d'autres longicornes [76], la raison de ce changement de couleur d'un point de vue biologique reste inconnue.

Du point de vue des applications, elles sont similaires à celles évoquées dans le cas de la hopleie. Un des intérêts des matériaux hygrochromes est en effet de transformer en un signal visible (le changement de couleur) une modification de l'environnement difficilement appréciable par l'homme (le changement du taux d'humidité). On constate avec ces études sur ces deux coléoptères que la gamme de couleur disponible pour réaliser un dispositif expérimental basé sur l'hygrochromisme est étendue, tant concernant la couleur lorsque la structure est sèche, que la gamme de couleurs parcourue à la suite de l'imprégnation de liquide dans la structure. Il est possible, en variant uniquement les épaisseurs des couches et le contraste d'indices de réfraction entre les deux couches, d'obtenir une grande variété de longueurs dominantes en réflexion et de richesses spectrales [52].

Chapitre 5

Charidotella egregia

Le coléoptère étudié dans ce chapitre est la casside *Charidotella egregia* (Fig. 5.1) [77]. Cet insecte est généralement classé parmi les *tortoise beetles* en raison de la carapace transparente qui recouvre tout le corps de l'insecte, le faisant ressembler à une petite tortue. Mais une fois de plus, ce sont les élytres de cet insecte qui ont attiré notre attention. En effet, on les croirait recouverts d'or, tant leur réflexion métallique de couleur jaune est intense. Tout comme pour les deux coléoptères étudiés précédemment, c'est une multicouche qui est à l'origine de la coloration¹. En effet, lorsque l'insecte est soumis à un stimulus (qu'il s'agisse d'une tentative de prédation ou lors de la reproduction), la coloration dorée disparaît au profit d'une couleur rouge mat. Nous verrons par la suite que l'imprégnation de la multicouche ne modifie pas la longueur d'onde réfléchie, mais active en fait le réflecteur doré, masquant alors la couche rouge située en dessous de la multicouche. Il ne s'agit donc plus du même phénomène que celui rencontré chez la *Hoplia coerulea* ou le *Tmesisternus rafaellae*.

On trouve la *Charidotella egregia* aux abords de la forêt amazonienne, voire dans le sud des Etats-Unis, pour autant qu'il s'y trouve des plants du liseron *Ipomoea lindenii*, dont elle se nourrit des feuilles. Les spécimens étudiés dans le cadre de cette recherche proviennent des environs de Cerro Galero, à quelques kilomètres de Panama City. Ils ont été collectés en septembre 2006, à l'occasion d'un séjour de recherche au Smithsonian Tropical Research Institute (STRI).

1. Il va de soi qu'il s'agit ici d'un réflexe. L'insecte ne change pas *volontairement* de couleur.

FIGURE 5.1 – *Charidotella egregia*.

L'abondance de l'espèce sur place nous a permis de collecter une douzaine de spécimens, sans avoir d'impact important sur la survie de la colonie. Ils ont ensuite été préservés vivants quelques semaines, afin de mener les expériences permettant d'expliquer le caractère hygrochrome de l'insecte.

Les observations *in vivo* ont permis de décrire le changement de couleur de l'insecte. Cette modification de la coloration prend place au niveau de la tête, du prothorax² et des élytres. Lorsque l'insecte est au calme, par exemple lorsqu'il se nourrit des feuilles du liseron, sa coloration est dorée. Lui faire subir une perturbation, par exemple en le déplaçant de quelques millimètres à l'aide d'un stylet, suffit à provoquer le passage de la couleur au rouge. Cette perturbation peut être comparée à la tentative d'un prédateur de s'emparer de l'insecte. La transformation du doré au rouge mat est accomplie en deux minutes. Comme le montre la figure 5.2, le changement de couleur ne s'accomplit pas de manière uniforme. Il apparaît dans un premier temps à la périphérie du corps de l'insecte. Les zones de couleur rouge s'étendent ensuite pour finir par gagner l'ensemble de la face supérieure de l'exosquelette. Ce virement de couleur est réversible et les deux phénomènes (du doré au rouge et inversement) sont de durées similaires, bien que le chronométrage du passage du rouge au doré soit rendu plus difficile. En effet, s'il suffit de perturber l'insecte pour le faire passer du doré au rouge, l'inverse ne peut être amorcé par une intervention humaine.

La coloration dorée est la plus souvent observée, lorsque l'insecte se nourrit ou qu'il se tient sur le dessus ou le dessous des feuilles de sa plante hôte. La coloration rouge est observée lorsqu'il est soumis à une tentative de prédation (comme expliqué précédemment) ou lors des phases de reproduction. Ces observations

2. Le prothorax est le premier segment du thorax de l'insecte situé derrière la tête. Il porte la tête et la première paire de pattes.



FIGURE 5.2 – Modification de la coloration de la *Charidotella egregia*, depuis l'état doré (haut) jusqu'à l'état rouge (bas). La photo du milieu a été prise entre les deux états extrêmes. Elle permet de constater que la modification de la couleur commence en périphérie du corps de l'insecte. Ces trois images sont des captures d'une vidéo qui a été réalisée pendant le passage de la couleur dorée à la couleur rouge.

sur les spécimens collectés ont été confirmées par celles en milieu naturel. Il est à noter qu'après une averse tropicale, donc dans un milieu très humide, toutes les *Charidotella egregia* observées étaient rouges. Il semble donc que, si l'insecte peut provoquer le changement de couleur, l'imprégnation puisse aussi se produire à cause des conditions extérieures.

Il est à noter également qu'une fois l'insecte mort, il prend une coloration rougeâtre, plus foncée que la couleur rouge observée lorsqu'il est vivant. Comme nous le verrons par la suite, la structure à l'origine de la coloration dorée est transparente quand elle est sèche. La couleur alors observée est celle de la couche située juste en dessous de la structure, dont nous avons remarqué des traces au microscope optique (Fig. 5.3). Il peut s'agir d'une couche de pigments rouges dont la fonction est inconnue. Cette couche, tout comme le sang humain, semble s'oxyder au contact de l'air, ce qui a pour conséquence de modifier la couleur du liquide du rouge vif au rouge brunâtre. En effet, une fois l'insecte mort, sa coloration rouge n'est plus aussi vive. La seule méthode pour laquelle nous avons pu obtenir la coloration dorée alors que l'insecte était mort, était de le plonger vivant, encore doré, dans l'azote liquide. Une fois dégelé, l'exosquelette gardait la coloration dorée pendant quelques dizaines de minutes, pour finir par devenir rougeâtre, sans retour possible à la couleur initiale. Ceci laisse supposer que l'eau, présente dans la structure, est congelée en même temps que l'insecte lorsqu'il est plongé dans l'azote liquide. La couleur dorée reste alors visible jusqu'à ce que cette eau s'évapore.

5.1 Analyse spectrale

Contrairement aux autres coléoptères, les mesures spectroscopiques ont été réalisées, avec l'Avantes, sur des spécimens vivants parce que la couleur rouge se dégrade une fois l'insecte mort. Pour permettre les mesures, une *Charidotella egregia* est déposée sur une feuille de liseron dans une boîte fermée à l'aide d'un filet. Une fibre optique est reliée à ce filet de forme conique, de sorte qu'elle peut être déplacée facilement sans risquer l'évasion de l'insecte. La fibre utilisée est bifurquée et permet donc d'éclairer l'échantillon et d'en récupérer la lumière réfléchie. Le dispositif est de ce fait spéculaire.

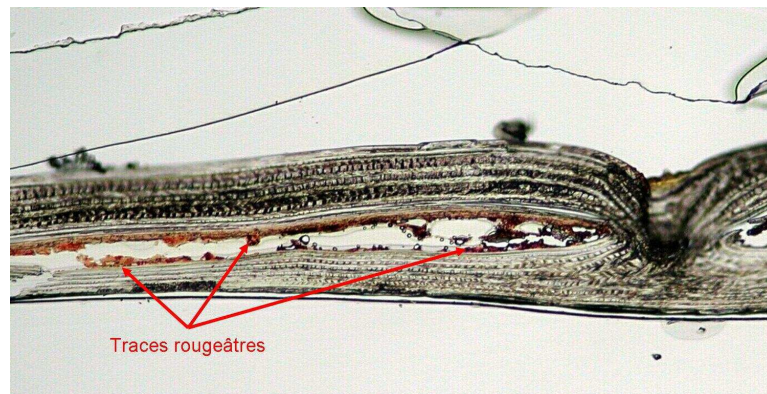


FIGURE 5.3 – Coupe transversale vue au microscope optique d'un élytre de la *Charidotella egregia*, laissant apercevoir des traces de couleur rougeâtre. La structure à l'origine de la coloration dorée (imperceptible sur cette image) est située juste sous la surface de l'exosquelette (dessus de la coupe).

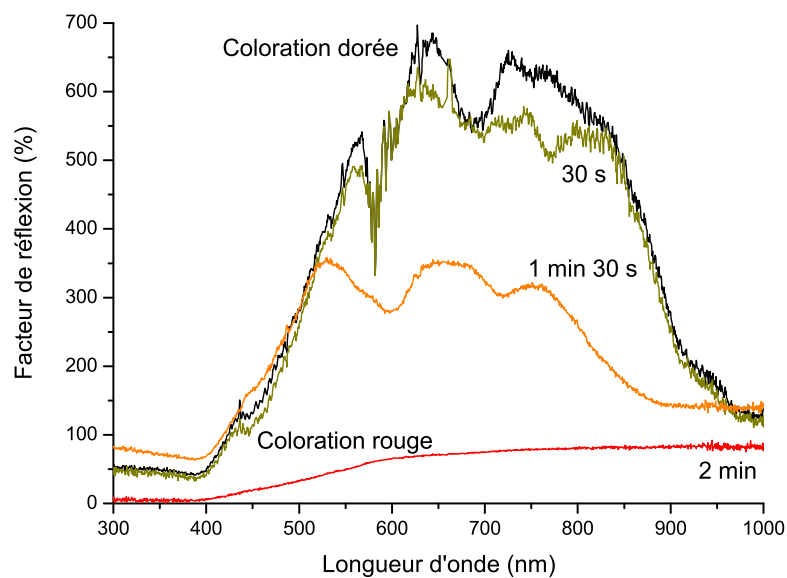


FIGURE 5.4 – Spectres de réflectance de la *Charidotella egregia*. Le premier spectre (annoté "Coloration dorée") a été pris lorsque l'insecte était doré. Après perturbation du coléoptère, les mesures ont été prises à intervalles de 30 secondes jusqu'à la fin du processus, qui correspond au spectre annoté "Coloration rouge".

Une fois l'insecte dans son état doré, une première mesure est effectuée. Il est ensuite perturbé avec l'extrémité de la fibre optique pour amorcer le changement de couleur. La réflectance est alors mesurée tout au long du processus. La figure 5.4 reprend une partie de ces mesures.

La coloration dorée semble métallique de par la réflexion spéculaire de forte intensité. Cela laisse supposer la présence d'une multicouche, bien que le phénomène d'iridescence ne semble pas présent. En réalité, il existe, mais bien que l'angle d'incidence soit augmenté, et dès lors qu'il y ait décalage vers les plus faibles longueurs d'onde, le pic est tellement large qu'il continue à couvrir tout le spectre visible. A l'oeil nu, ce phénomène n'est donc pas visible. Ceci suggère l'existence d'un miroir de Bragg *chirpé*, soit l'accumulation de plusieurs multicouches de périodes différentes se combinant entre elles. On observe également sur les spectres, hormis celui annoté "Coloration rouge", que la large bande de réflectance est formée de trois pics (respectivement centrés sur les longueurs d'onde de 560, 640 et 780 nm). Il s'agit d'un indice de plus quant à la présence de miroirs de Bragg. Ceci fait l'objet de la section suivante, consacrée à l'analyse de la structure avec un microscope électronique à balayage. Le spectre, relativement large, est cependant plus faible pour ce qui est des petites longueurs d'onde, soit la gamme correspondant au bleu et au violet. Ceci explique la coloration jaune observée, couleur complémentaire du bleu. La raison d'une plus faible intensité dans le bleu peut être liée à l'existence d'un pigment absorbant dans cette gamme de longueurs d'onde.

La coloration rouge, quant à elle, apparaît comme un spectre de faible intensité, prédominant dans les régions du spectre visible liées aux couleurs jaune, orange et rouge (550 - 780 nm). Cette coloration, résultat d'une diffusion incohérente de la lumière non absorbée, est un processus lié à la présence d'un pigment, ce qui tend à renforcer l'hypothèse de la présence d'une couche pigmentaire.

Lorsque le changement de couleur est amorcé, le spectre de réflectance est progressivement modifié. Après trente secondes, il n'y a pas de modification notable. Cependant, après une minute et demi, l'intensité de la réflexion est fortement diminuée pour ce qui est des trois pics principaux. On remarquera que la petite contribution dans le bleu, elle, ne diminue pas. Dès lors, elle prend une certaine importance par rapport aux autres, et conduit, dans une certaine mesure, à l'élargissement du spectre sur toute la gamme spectrale. Bien que son intensité soit

faible, ce phénomène est visible à l'oeil nu lors du changement de couleur de la *Charidotella egregia*. En effet, après la coloration dorée, on peut observer une coloration plutôt argentée, bien que moins intense. Ceci est partiellement visible sur l'image du milieu de la figure 5.2. Par la suite, la couleur dorée du miroir de Bragg disparaît complètement pour laisser la place à une couleur rouge diffuse.

Lors de travaux précédents sur les cassides [25,78,79], il a été mis en avant la possibilité que le changement de couleur, dû à l'imprégnation de liquide dans une structure de type multicouche, soit lié à la modification des épaisseurs de cette structure. La pression exercée par le liquide serait à l'origine d'une variation des épaisseurs des couches mixtes et de leur composition (la part de chitine par rapport à la part de zones occupées par le liquide), modifiant de ce fait l'indice de réfraction moyen des couches mixtes (théorie *hydraulique*). Cette hypothèse n'a cependant pas été vérifiée expérimentalement. Contrairement aux deux coléoptères étudiés précédemment, la question ici n'est pas tant de déterminer comment l'on passe d'une couleur à une autre, mais d'expliquer comment le miroir de Bragg peut être activé ou désactivé en fonction de l'imprégnation d'un liquide.

5.2 Analyse morphologique

5.2.1 Microscope électronique à balayage

Les images obtenues, dont la figure 5.5 donne deux exemples, ont permis de confirmer l'existence de miroirs de Bragg.

D'autres images de microscopie électronique à balayage ont montré l'existence de canaux au sein même de la structure étudiée. Ces canaux sont visibles sur la figure 5.6. Il semble que ces canaux permettent à l'insecte d'injecter (ou d'évacuer) un liquide dans les multicouches. Bien que la nature même du liquide n'ait pas été déterminée par nos soins, nous avons supposé qu'il s'agissait d'hémolymph³. Bien que l'aspect de cette substance aqueuse et sa couleur puisse varier fortement d'un insecte à l'autre [80], elle est incolore dans le cas de la casside étudiée. Ne connaissant pas précisément son indice de réfraction, nous l'avons assimilé à celui de l'eau ($n = 1.33$).

3. L'hémolymph est l'équivalent du sang chez les arthropodes.

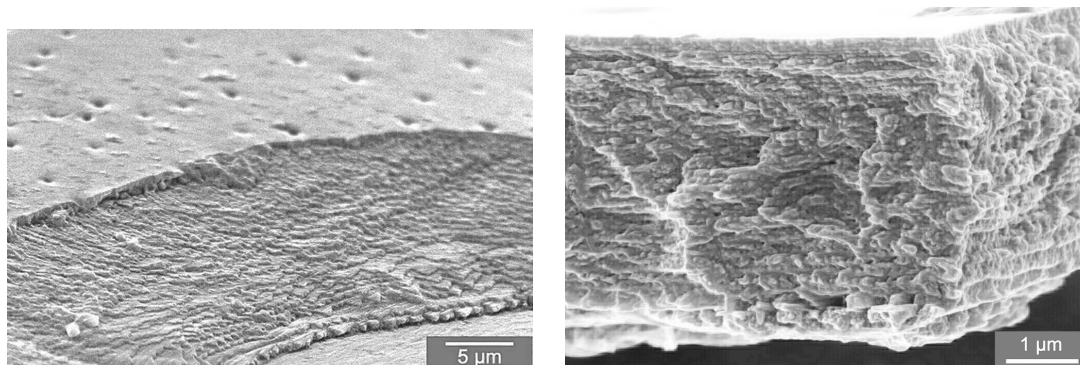


FIGURE 5.5 – Images SEM d'un élytre de *Charidotella egregia*. Les deux images montrent la structure à l'origine de la coloration dorée de l'insecte, située juste sous la couche protective de l'exosquelette.

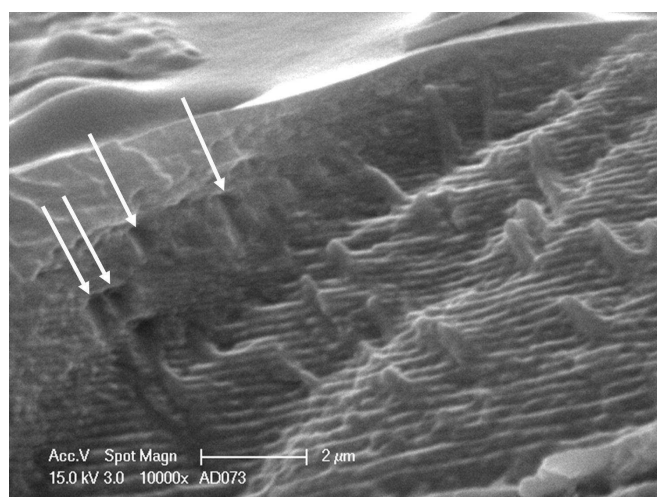


FIGURE 5.6 – Image SEM d'un élytre de *Charidotella egregia*. Les flèches indiquent la présence de quelques-uns des canaux au sein de la structure. Ces canaux pourraient servir à injecter et évacuer le liquide imprégnant les multicouches.

5.2.2 Microscope électronique en transmission

Afin d'obtenir une idée plus précise de la structure à l'origine de la coloration de la *Charidotella egregia*, et plus particulièrement du mécanisme permettant d'éteindre ou d'activer le réflecteur, un élytre d'un spécimen a été analysé à l'aide d'un microscope électronique en transmission. Une très fine section de l'élytre a été prélevée à l'aide d'un ultramicrotome, puis analysée à l'aide du microscope. La figure 5.7 montre deux images obtenues à l'aide du microscope électronique en transmission.

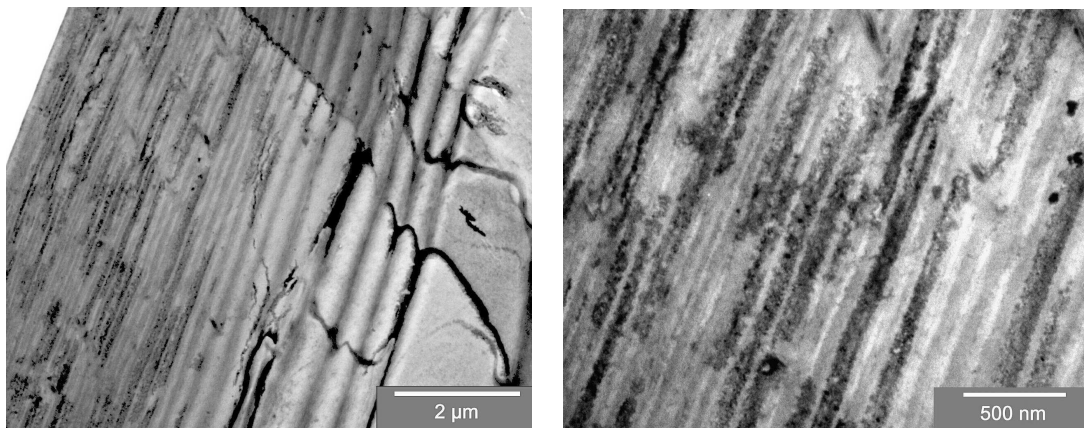


FIGURE 5.7 – Images TEM d'un élytre de *Charidotella egregia* : (gauche) vue de l'ensemble du réflecteur ; (droite) zoom sur une partie du réflecteur, permettant d'observer la structure interne des couches.

Ces deux images de microscopie montrent une coupe transversale du réflecteur. Sur celle de gauche, on peut observer l'ensemble de la structure à l'origine de la coloration dorée du coléoptère étudié, qui est bien un ensemble de trois multicouches d'épaisseurs variables. L'analyse des images obtenues a permis d'établir que le réflecteur est formé de trois multicouches. La première contient 12 couches, d'une épaisseur moyenne de 190 nm. La seconde est également composée de 12 couches, cette fois de 210 nm d'épaisseur, et la troisième de 8 couches, de 270 nm d'épaisseur. Il est à noter que le nombre de couches varie d'un spécimen à l'autre, pouvant aller du simple au double. Cependant, le nombre de couches, pour autant qu'il soit suffisamment élevé (un minimum de 5 à 6 couches), n'affecte pas l'apparence visuelle de l'insecte.

Chacune des couches est formée par la juxtaposition d'une couche homogène de chitine (occupant 75 % de l'épaisseur totale) et d'une couche mixte formée de chitine et d'espaces vides que nous supposons remplis d'eau (occupant 25 % de l'épaisseur totale). Les indices de réfraction ont alors été calculés conformément à la méthode expliquée à la section 1.2 (p. 16). Ainsi, la couche de chitine a le même indice que la chitine elle-même, soit 1.56. L'indice de l'autre couche, mêlant eau et chitine, a été évalué à 1.35. Dès lors, pour chacune des multicouches considérées comme des milieux homogènes, l'indice de réfraction effectif est de 1.50.

En utilisant la formule (1.2), on peut déterminer la longueur d'onde dominante réfléchie par chacune des multicouches. Ainsi, pour la première, on obtient :

$$\lambda = \frac{2 \times 190 \times 1.50}{1} = 570 \text{ nm}$$

qui est à comparer avec le premier pic observé sur le spectre de réflectance lorsque l'insecte est doré (courbe notée "coloration dorée" de la figure 5.4), centré sur une valeur de 560 nm. Pour la seconde multicouche, la longueur d'onde dominante est estimée à :

$$\lambda = \frac{2 \times 210 \times 1.50}{1} = 630 \text{ nm}$$

à comparer cette fois avec le second pic du spectre, à 640 nm. Enfin, pour la troisième multicouche, la valeur obtenue est la suivante :

$$\lambda = \frac{2 \times 270 \times 1.50}{1} = 810 \text{ nm.}$$

Cette dernière valeur est à comparer avec la valeur expérimentale de 780 nm. On constate un accord satisfaisant entre les valeurs théoriques et expérimentales, nous permettant de valider la structure observée comme étant à l'origine de la coloration dorée de l'insecte.

L'image de droite de la figure 5.7 montre une partie du réflecteur plus en détail. On observe une différence de densité au sein de la multicouche. En effet, chaque couche montre une certaine inhomogénéité, soit une variation de la densité, ce qui peut être compris comme l'existence de zones poreuses au sein même de chacune des couches. On peut alors relier les deux états de couleur aux deux états d'hygrométrie de l'exosquelette, en supposant que ces régions poreuses puissent rapidement passer de l'état humide à l'état sec. Selon qu'ils soient imprégnés d'eau

ou qu'ils soient secs, les zones de porosité ont un indice de réfraction différent. Ces zones de porosité sont présentes dans les trois multicouches de manière aléatoire, et mesurent de 300 nanomètres à 5 micromètres.

Il nous reste dès lors à déterminer le mécanisme de changement de couleur, c'est-à-dire à expliquer comment le miroir peut être activé et désactivé, laissant alors apercevoir la couche de pigments rouges.

5.3 Etude du mécanisme de changement de coloration

Il semble que ce soit par l'injection de liquide dans la structure que l'insecte active le réflecteur. Lorsqu'il est soumis à une situation de stress, il évacue le liquide, et la coloration rouge observée est celle de la couche située en dessous, supposée contenir des pigments. Notons qu'à ce stade, il s'agit encore d'une hypothèse. Il nous reste à prouver que c'est bien au moment où la structure est imprégnée qu'elle fait office de réflecteur. C'est ce que nous nous proposons de démontrer dans cette section.

Un premier fait, déjà mentionné précédemment, tendant à étayer notre hypothèse est que lorsque l'insecte est mort, et donc sec, il prend une coloration rougeâtre. Cette couleur n'est certes pas identique au rouge observé quand le spécimen est vivant, mais il peut ici s'agir d'une oxydation des pigments, tout comme c'est le cas du sang une fois mis en contact avec l'air.

Nous avons également mené une expérience en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Matériaux Electroniques des Facultés de Namur. Il s'agit de mesurer la résistance électrique de l'élytre d'une casside, alors que l'eau s'évapore de la structure spongieuse, à l'aide d'une sonde de Kelvin (méthode 4 pointes⁴). Les résultats obtenus sont reportés à la figure 5.8. On constate qu'à mesure que l'élytre passe du doré au rouge, la résistance électrique de l'échantillon augmente. A nouveau, on peut raisonnablement supposer que cette augmentation de la résistance est liée à l'évaporation d'eau imprégnée dans la structure. Ceci constitue

4. La méthode 4 pointes permet de mesurer la résistivité d'une couche mince. Deux des quatre sondes sont utilisées pour fournir le courant, et les deux autres pour mesurer la tension. Cette méthode permet d'éliminer les erreurs de mesure dues à la résistance de la sonde elle-même, ainsi qu'à la résistance de contact entre la sonde et l'échantillon.

une preuve supplémentaire que l'état doré de la *Charidotella egregia* est bien celui pour lequel la structure est imprégnée d'eau.

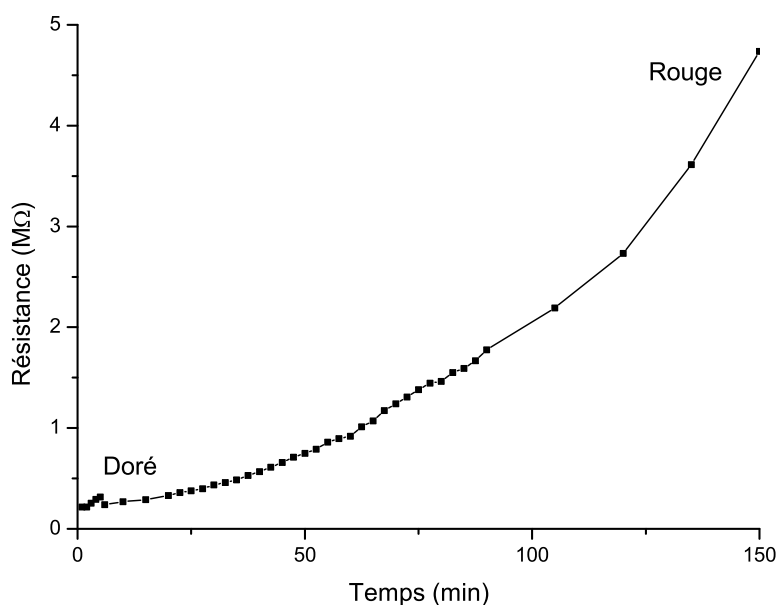


FIGURE 5.8 – Variation de la résistance électrique d'un élytre de *Charidotella egregia*. La mesure débute alors que l'élytre est doré. À mesure que l'eau s'évapore, soit que la couleur de l'élytre passe au rouge, la résistance augmente.

La signification de cette expérience ne doit cependant pas être exagérée. En effet, la mesure est réalisée sur l'entièreté de l'élytre, et non uniquement sur le réflecteur. On constate également que le temps pour passer de la coloration dorée à la coloration rouge est bien plus long que lorsque l'insecte est vivant. Au-delà du fait que le liquide présent dans les multicouches doit décongeler puis s'évaporer, ceci peut également suggérer la présence d'un mécanisme actif permettant à l'insecte, lorsqu'il est vivant, d'accélérer le phénomène d'évaporation. Il aurait été intéressant de reproduire la même expérience sur un insecte vivant, lors du changement de couleur. Mais la mise en place de la sonde prend bien plus de temps que celui nécessaire au coléoptère pour changer de couleur. Celui-ci devenait rouge avant même que les mesures n'aient pu être amorcées.

5.4 Modélisation

Nous venons d'établir que l'état doré de la *Charidotella egregia* correspond au cas où les zones spongieuses des trois multicouches sont imprégnées d'un liquide que nous avons supposé proche de l'eau, rendant dès lors les couches optiquement homogènes. Le réflecteur peut alors être assimilé à un cristal photonique à une dimension [19,81]. La figure 5.9 montre le résultat d'une simulation numérique obtenue pour une structure dont les paramètres sont tirés des informations fournies par l'observation des spécimens à l'aide des microscopes électroniques. Parce que nous supposons l'existence d'un pigment absorbant les longueurs d'onde inférieures à 500 nm dans la structure naturelle étudiée, nous avons introduit cette contrainte dans le modèle sous la forme d'une constante diélectrique possédant une partie imaginaire ($\Im[\varepsilon] = 0.05$). Le calcul est basé sur l'approche des matrices de transfert (Annexe A, p. 165), qui résout les équations de Maxwell en tenant compte des multiples interférences. L'accord entre ce spectre simulé et le spectre expérimental de la figure 5.4 est correct, hormis le fait que les contributions des trois pics sont plus faibles dans le cas du modèle. Ceci peut être dû à des variations sur les épaisseurs des couches, que nous avons considérées comme identiques au sein d'une multicouche.

Lorsque les zones spongieuses, présentes dans les trois multicouches du réflecteur doré, sont sèches, leur indice de réfraction diminue, ce qui a pour effet de détruire la cohérence du miroir de Bragg. Le réflecteur doré est alors transformé en un filtre transparent, permettant d'observer les couches situées plus en profondeur, saturées de pigments rouges. Notons que si l'on observe un élytre depuis la face interne, on constate en effet une coloration rouge, identique à celle observée lorsque le réflecteur est désactivé.

Le modèle utilisé précédemment est repris, en incluant des fluctuations aléatoires de l'indice de réfraction, représentant les zones poreuses maintenant asséchées. Le résultat de cette nouvelle simulation est montré à la figure 5.10. La réflectance obtenue est moyennée sur un grand nombre de configurations (environ 500), afin d'assurer la stabilité du spectre simulé. On constate que la réflexion dorée est détruite, laissant seulement apercevoir une coloration rouge liée aux pigments présents dans les couches internes, qui sont également inclus dans le modèle.

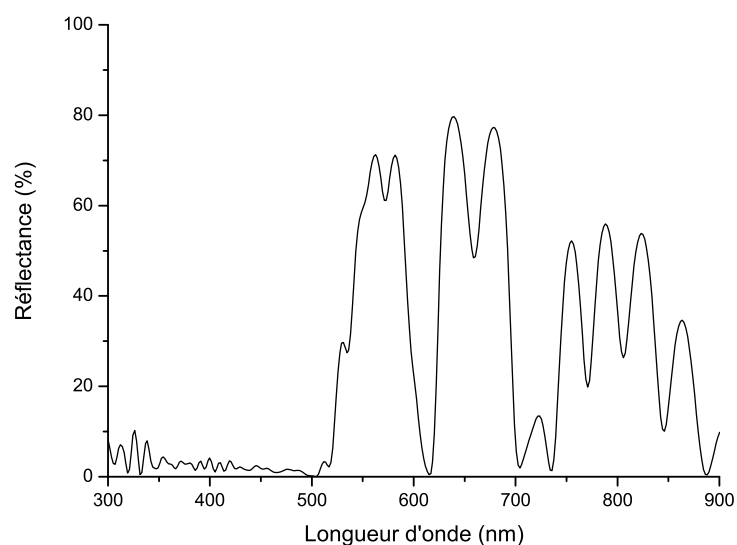


FIGURE 5.9 – Modélisation, par la méthode des matrices de transfert, de la réflectance d'une structure formée par l'empilement de trois multicouches, similaire à ce qui est observé chez la *Charidotella egregia*.

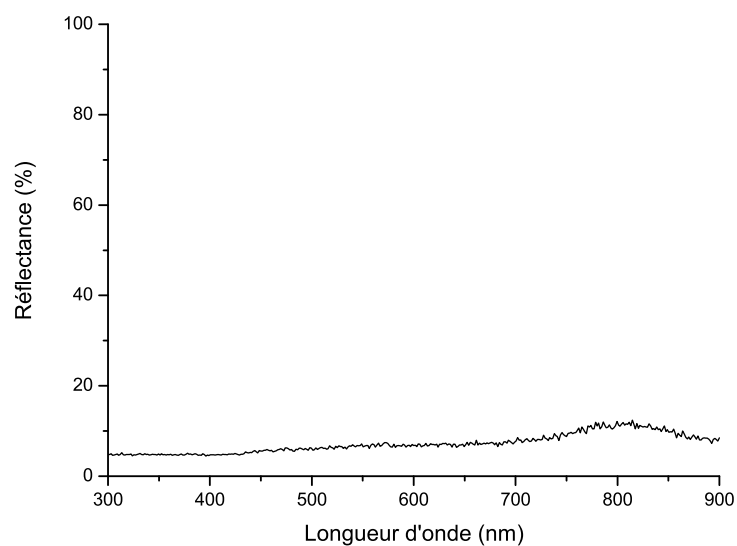


FIGURE 5.10 – Modélisation numérique décrivant la réflectance de la même structure que pour la figure 5.9 mais perturbée par des inhomogénéités aléatoires. Le réflecteur est alors détruit, laissant apercevoir ce qui se situe en-dessous de lui.

5.5 Conclusion

La *Charidotella egregia* possède deux états de coloration. Le premier, lorsque le coléoptère est au repos, peut être décrit comme fournissant une apparence métallique dorée à l'insecte. Le second état, associé à une situation stressante pour l'insecte, peut être décrit comme une coloration rouge diffuse d'origine pigmentaire. Séparément, de telles apparences sont communes chez les insectes. Il existe de nombreuses espèces de couleur rouge, signifiant généralement la non comestibilité du spécimen. Bien que moins nombreux, on trouve également des insectes dorés : un petit nombre de scarabées (*Chrysina resplendens* [36], *Chrysina optima*, ...), quelques chrysomèles (*Donacia simplex*), des papillons [82], ... Ce qui est particulier dans le cas de la *Charidotella egregia*, c'est que ce coléoptère est capable de passer d'un rouge diffus à un jaune métallique de manière réflexe. Le mécanisme physique à l'origine de cette transformation est constitué d'un miroir de Bragg poreux et d'une couche de pigments rouges. Quand cette structure est remplie de liquide, produit par l'insecte et proche de l'eau, la lumière interfère dans les trois multicouches formant le miroir de Bragg. Le résultat est une coloration métallique dorée. Au contraire, quand elle est sèche, les zones de porosité n'assurent plus l'homogénéité de la structure. De ce fait, la lumière la traverse jusqu'à la couche de pigments où elle est diffusée, produisant la couleur rouge mate.

Du point de vue de la biologie, la raison de ce changement de couleur n'est pas claire. Quelques hypothèses ont été émises au début de ce chapitre consacré à la *Charidotella egregia*, mais elles n'ont pas pu être confirmées, que ce soit par des observations dans le milieu naturel des insectes ou en laboratoire. Cela reste donc à éclaircir.

Du point de vue de la physique et de la science des matériaux, par contre, nous disposons d'une structure naturelle qui devient dorée lorsqu'elle est imprégnée d'un liquide tel que l'eau. Une application possible de ce phénomène pourrait être de combiner une telle structure avec une zéolithe⁵ [83]. A basse température, la zéolithe a la particularité d'absorber l'eau. Dès lors, la structure inspirée de la *Charidotella egregia* serait asséchée puisque la zéolithe en retirerait l'eau, ce

5. Une zéolithe (du grec zeô ou zein : « bouillir » et lithos : « la pierre » [51]) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés de métaux, tels le calcium, le magnésium et le potassium.

qui aurait pour effet de détruire le réflecteur. Par contre, pour une température plus élevée, la zéolithe rejetterait l'eau. La structure serait alors imprégnée et le réflecteur activé. Nous disposerions donc d'un matériau dont la réflectance serait liée à la température extérieure, particulièrement intéressant pour des applications dans le domaine de l'énergie solaire. Ce type de réalisation est notamment envisagé dans le cadre du projet HGCM (HyGroChroM). Ce projet s'inscrit dans le cadre du programme Winnomat 2 en Région wallonne. Il vise à développer un nouveau type de revêtements de surface intelligents pour le vitrage. Ceux-ci ont pour but de changer de manière adaptative ou contrôlée la transmission de la lumière à travers un vitrage. Le projet est coordonné par le Laboratoire de Physique du Solide (FUNDP) et mené en collaboration avec l'Unité de Catalyse et de Chimie des Matériaux Divisés (UCL) et le Centre de Recherche en Modélisation Moléculaire (UMH).

Chapitre 6

Dynastes hercules

Le *Dynastes hercules* (Fig. 6.1) [84] est un coléoptère tropical qui a la particularité de présenter une modification de la couleur de ses élytres en fonction de l'hygrométrie ambiante. En effet, lorsque le taux d'humidité dépasse 80%, la surface de l'élytre passe d'une coloration verdâtre (kaki) au noir (Fig. 6.2). Ce phénomène a précédemment été étudié par Hinton et Jarman [85] en 1972, qu'ils attribuaient, au vu de leurs observations avec un microscope électronique à balayage de l'époque, à une structure spongieuse formée de colonnes de chitine connectées entre elles par des branches de chitine. Lorsque la structure est sèche, la lumière est réfléchiée et on constate la coloration kaki. Au contraire, lorsque les interstices sont remplis d'eau, la structure devient optiquement homogène et laisse voir la couche noire située juste en dessous. Notons qu'il s'agit ici du comportement optique inverse de celui étudié chez la *Charidotella egregia*, dans le chapitre précédent. Les performances actuelles des microscopes électroniques, ainsi que la modélisation d'une telle structure à l'aide d'un outil de calcul, nous ont permis de confirmer cette hypothèse et d'y apporter des précisions.

Le spécimen utilisé pour cette étude provient d'Equateur et fut acquis lors d'une bourse aux insectes organisée à Lyon (France). Ses élytres ont été utilisés pour les mesures spectrales, ainsi que pour la réalisation des échantillons pour la microscopie électronique. Un autre spécimen, vivant celui-ci, nous a gracieusement été fourni par Jean-Yves Robert, Curateur des collections zoologiques du Musée de Besançon (France). La détention d'un spécimen vivant nous a permis de conclure que le changement de coloration du *Dynastes hercules* peut être géré

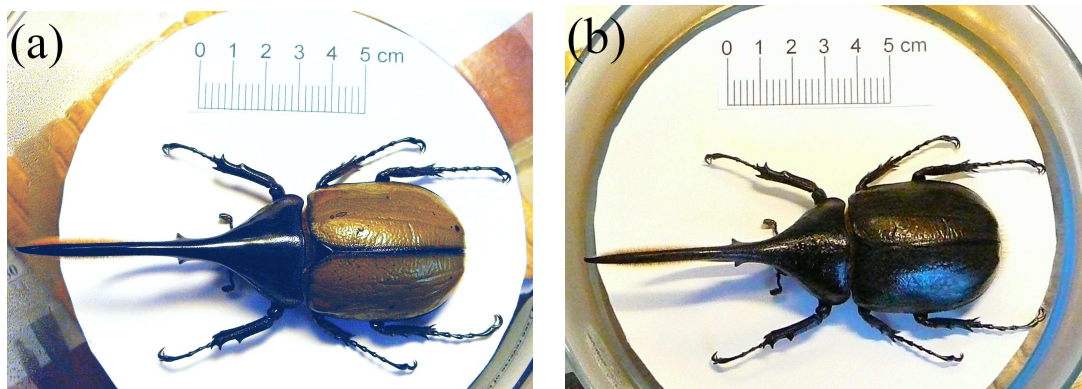
FIGURE 6.1 – *Dynastes hercules*.

FIGURE 6.2 – (a) Le *Dynastes hercules* présente une coloration verdâtre avec quelques taches noires dans des conditions normales d'humidité. (b) Lorsque le taux d'humidité dépasse 80%, le coléoptère présente une coloration noire sur tout le corps.

par l'insecte. En effet, il est arrivé à maintes reprises que le taux d'humidité du vivarium dans lequel il était maintenu en captivité soit supérieur à 80%, sans pour autant que la coloration passe au noir. Cette observation a été confirmée par Fortuné Chalumeau (Institut de Recherches Entomologiques de la Caraïbe) qui travaille sur ces insectes dans leur milieu naturel depuis plusieurs années [86,87].

Le *Dynastes hercules* doit son nom d'une part à sa grande taille. Il est en effet connu comme l'un des plus grands coléoptères, pouvant atteindre jusqu'à 170 mm de long. D'autre part, il semble compter parmi les animaux les plus forts du monde : il est capable de supporter jusqu'à 850 fois son propre poids. La forme adulte se nourrit de fruits pourris et vit sur le sol des forêts mésohydrophiles¹ d'Amérique Centrale, du nord de l'Amérique du Sud ainsi que des Antilles. La sous-espèce *lichyi* (Lachaume, 1985), spécifiquement étudiée ici, se retrouve au Venezuela, en Colombie, en Equateur et au Pérou (Fig. 6.3).

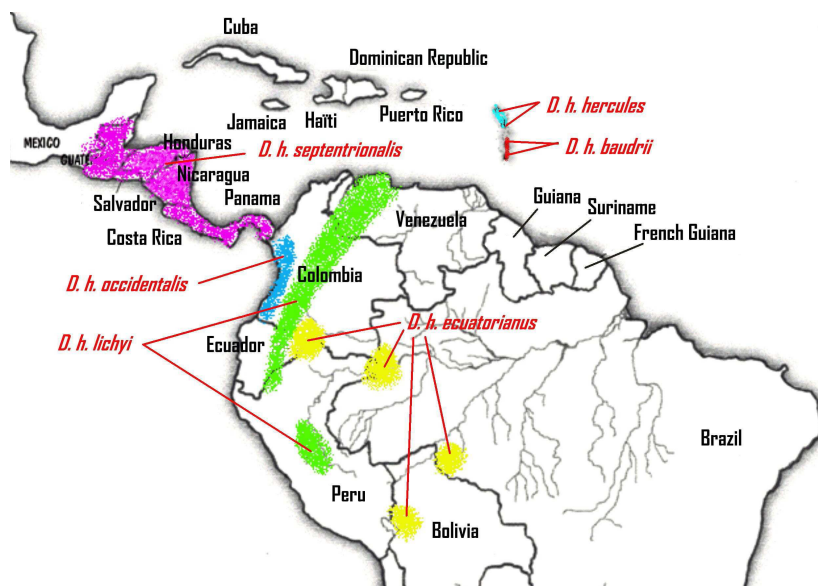


FIGURE 6.3 – Répartition géographique de quelques sous-espèces de *Dynastes hercules*, incluant *Dynastes hercules lichyi* [88].

La raison de cette modification de la coloration liée au taux d'humidité n'a pas encore été, à ce jour, élucidée. Dans un second article [89], Hinton et Jarman proposent l'interprétation suivante. Dans les forêts tropicales, le taux d'humidité est beaucoup plus élevé durant la nuit, ce qui aurait pour effet de rendre le

1. Le terme mésohydrophile qualifie un sol qui reste en permanence humide.

Dynastes hercules noir, lui conférant dès lors un excellent camouflage lors de sa phase active (il s'agit d'un insecte principalement nocturne). Le jour, alors que le climat est moins humide, le coléoptère arbore une coloration verdâtre, qui le confond avec son environnement. Cependant, une autre sous-espèce, le *Dynastes hercules neptunus*, similaire à celui étudié, partage les mêmes zones de répartition et les mêmes moeurs, mais montre une coloration noire en permanence. De plus, tant une coloration noire que verdâtre reste difficilement détectable dans un tel environnement. L'argument du camouflage semble donc discutable.

Une autre proposition de Hinton et Jarman concerne la thermorégulation. Le *Dynastes hercules* serait encore noir au lever du jour, de sorte qu'il se réchaufferait plus rapidement que s'il était kaki. Durant la journée, au contraire, la coloration verte permettrait à l'insecte de ne pas accumuler trop de chaleur. Ici encore, l'argumentation est réfutable. D'une part parce que la femelle, qui présente la même activité que le mâle, est peu concernée par ce changement de coloration (seule l'extrémité de l'élytre change de couleur). D'autre part, le coléoptère est surtout actif de nuit, qui plus est dans un environnement avec peu de lumière directe. Il semble dès lors peu probable d'observer un spécimen mâle se réchauffant aux premiers rayons du soleil. La raison de ce changement de couleur, s'il en existe une, reste donc à découvrir.

6.1 Analyse spectrale

Les mesures optiques ont été réalisées avec le spectrophotomètre Avantes. Un premier spectre (Fig. 6.4) a été mesuré à l'aide d'une sphère intégratrice. Celle-ci permet de mesurer la réflectance diffuse de l'échantillon.

Le spectre obtenu avec la sphère intégratrice montre deux composantes distinctes. La première, centrée vers 580 nm, apporte une coloration jaune-vert. La seconde, bien que centrée vers 930 nm et donc au-delà du spectre visible par l'homme, s'étend également sur la partie orange/rouge du spectre. Ce que voit l'oeil humain n'est donc pas une couleur verte saturée qui se traduirait par un pic aux alentours des 500 nm, mais une coloration verdâtre qui est un mélange de plusieurs composantes du spectre.

Une seconde série de mesures a ensuite été réalisée pendant le changement de couleurs (Fig. 6.5). Pour cela, l'échantillon a été placé dans une chambre

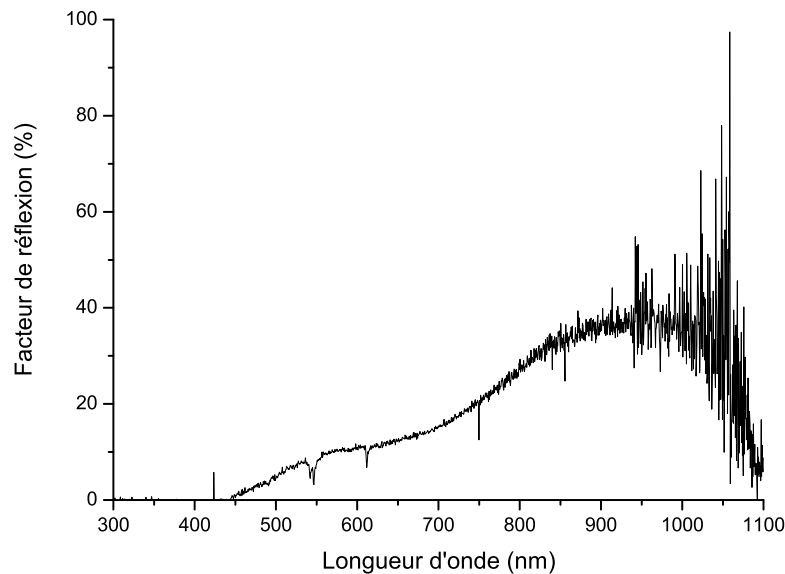


FIGURE 6.4 – Spectre de réflectance (facteur de réflexion) diffuse d'un élytre de *Dynastes hercules* dans le cas de la coloration kaki (taux d'humidité de 40%).

surplombant une source d'eau bouillante. Le taux d'humidité dans la chambre était mesuré avec un capteur d'humidité et de température RS-1360. Du fait que la sphère intégratrice ne supporte pas un niveau d'humidité élevé, les mesures ont été prises à incidence normale en se servant de fibres optiques. L'échantillon est donc éclairé selon la normale à sa surface et les rayons réfléchis sont également captés selon cette normale. Cela est rendu possible par l'utilisation d'une fibre optique bifurquée, dont une composante transmet la lumière tandis que l'autre la capte pour la transmettre ensuite au spectrophotomètre. L'élévation progressive du taux d'humidité de la chambre fut réalisée en chauffant la source d'eau.

La figure 6.5 indique une diminution du facteur de réflexion à mesure qu'augmente le taux d'humidité. En-dessous d'un taux de 80%, les courbes sont toutes identiques et traduisent bien une coloration kaki. Dès que le taux d'humidité dépasse cette limite, le facteur de réflexion diminue pour se stabiliser à une petite dizaine de pourcent lorsque l'air environnant est saturé en eau. Ces spectres confirment donc ce qui est observé à l'oeil nu. Il est à noter que les spectres de cette figure ont été pris dans des conditions de mesure différentes de celles du

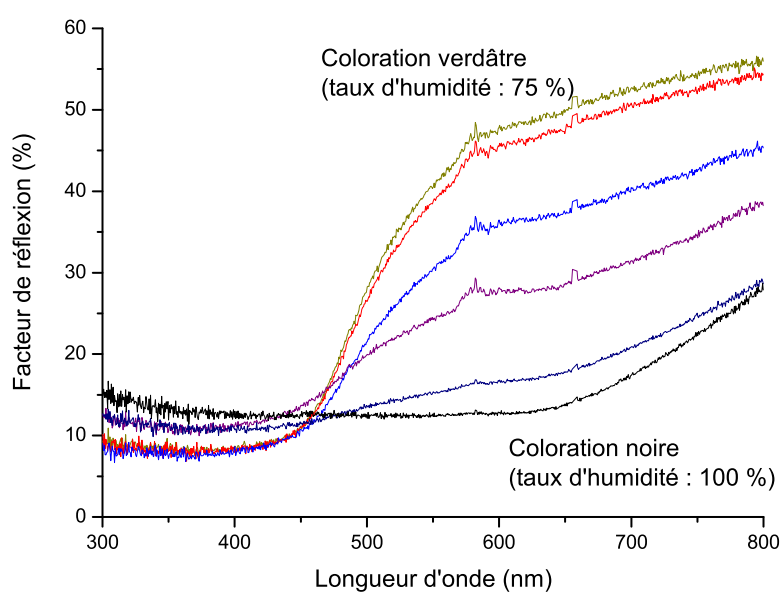


FIGURE 6.5 – Spectre de réflectance (facteur de réflexion) d'un élytre de *Dynastes hercules* lors d'une élévation du taux d'humidité ambiant. Les mesures extrêmes sont prises à un taux d'humidité de 75 (coloration verdâtre) et 100% (coloration noire). Les mesures intermédiaires sont prises à 86, 91, 95 et 97% d'humidité.

spectre de la figure 6.4. Il est dès lors normal de trouver des différences entre ces spectres. Cependant, l'allure générale est respectée.

Le processus est réversible : lorsque l'eau s'évapore de la structure, la cuticule redevient kaki. Cependant, il peut rester des taches noires, qui sont également visibles chez les insectes vivants. Leur apparition semble uniquement liée au hasard, sans relation entre le nombre et la taille des taches avec l'âge ou le genre de l'insecte. Elles peuvent s'expliquer par l'altération de la structure produisant la coloration ou par le fait que l'eau présente dans les pores est incapable de s'évaporer de la structure.

6.2 Analyse morphologique

Le second élytre du même individu a été réservé à la préparation d'un échantillon pour analyse par microscope électronique à balayage. La figure 6.6(a) révèle la présence d'une couche de cire craquelée. Ces fissures sont supposées permettre la pénétration de l'eau vers la structure spongieuse située juste en dessous. L'existence de ces craquelures n'est cependant pas prouvée lorsque l'insecte est vivant. En effet, il semble pouvoir exercer un certain contrôle sur la coloration de ses élytres. Dès lors, soit ces craquelures sont présentes mais il peut contrôler l'évacuation de l'eau, soit l'eau pénètre d'une autre façon dans la structure spongieuse. Dans ce second cas, plutôt que d'eau, il pourrait s'agir d'hémolymphe, tout comme chez la *Charidotella egregia*. Ces vérifications nécessiteraient des expériences supplémentaires réalisées par un entomologiste.

La figure 6.6(b) montre une structure hautement similaire à la description qu'en avaient faite Hinton et Jarman dans leur premier article au sujet du *Dynastes hercules* [85]. On observe un arrangement de colonnes de chitine, reliées entre elles par des filaments de chitine. D'autres images de microscopie ont permis de déterminer les paramètres de cette structure. Ainsi, les colonnes, séparées par une distance approximative de 610 nm, ont un diamètre moyen de 410 nm et une hauteur de 3.7 μm . Les filaments sont généralement au nombre de 10 et d'une épaisseur moyenne de 175 nm. Les zones vides ont une épaisseur approximative de 200 nm. Ces données permettront par la suite de modéliser la structure photonique et d'en déduire qu'elle est bien à l'origine de la coloration observée.

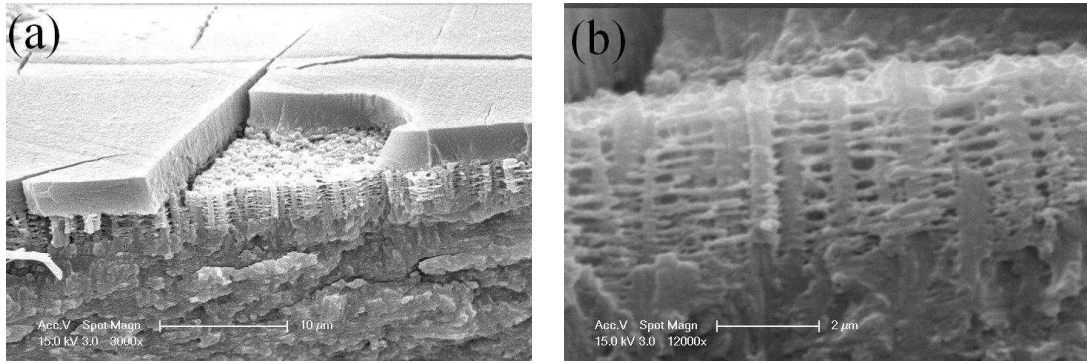


FIGURE 6.6 – Images SEM d'un élytre de *Dynastes hercules*. (a) Vue de la couche de cire craquelée surplombant la structure spongieuse. (b) Structure spongieuse à l'origine de la coloration.

Avant d'aborder la modélisation, il est utile de noter le fait expérimental suivant. Lorsqu'une forte pression est exercée sur la cuticule, on peut observer le même changement de couleur que lorsqu'elle est imprégnée d'eau. Bien que cette expérience n'ait pas été exploitée plus en détails, elle peut être interprétée de la manière suivante. Lorsque la pression est exercée, les zones vides sont réduites. Dès lors, la structure devient un matériau continu d'indice de réfraction homogène, laissant apparaître la couche sous-jacente noire. Il est à noter que cette détérioration de la structure n'est pas systématiquement irréversible. L'imprégnation puis l'évaporation d'eau a parfois rendu à l'élytre précédemment pressé, sa couleur verte d'origine.

6.3 Modélisation

6.3.1 Modélisation sous forme d'une multicouche

Dans un premier temps, la structure observée peut être assimilée à une multicouche, soit à une alternance périodique de couches homogènes d'indices de réfraction différents. Ainsi, dans le cas étudié, il y a empilement de deux types de couches. Le premier est formé uniquement de chitine. Il s'agit des coupes horizontales formées par les colonnes et les filaments de chitine. Le second est constitué d'air et de chitine, et correspond aux coupes horizontales mêlant les

zones vides et les colonnes de chitine. Ces deux types de couches assurent la périodicité nécessaire à l'ouverture de bandes interdites photoniques, correspondant à des longueurs d'onde pour lesquelles la propagation de la lumière dans le matériau est interdite. Ce sont ces longueurs d'onde qui sont observées dans le cas de la réflexion. Pour l'incidence normale, il est possible de localiser ces bandes photoniques interdites, en reprenant la formule suivante [Eq. (1.2), p. 16] :

$$\lambda = \frac{2a\bar{n}}{m}. \quad (6.1)$$

Dans le cas étudié, le paramètre a vaut : 175 nm (chitine) + 200 nm (chitine/air) = 375 nm. Il nous reste donc à déterminer l'indice de réfraction moyen de la multicouche, toujours selon la méthode décrite à la section 1.2. Pour le *Dynastes hercules*, l'indice de réfraction vaut $\bar{n} = 1.36$.

En reprenant la formule (1.2) avec les paramètres déterminés précédemment, on aboutit à une première ($m = 1$) bande photonique interdite vers 1020 nm. Une seconde bande ($m = 2$) est centrée aux alentours de 510 nm. Ces valeurs sont à comparer au spectre de la figure 6.4, pour lequel on trouve deux pics principaux, centrés sur 930 et 580 nm. La discordance entre les valeurs expérimentales et calculées est liée au fait que le modèle utilisé est idéalisé par rapport à la structure réelle. Le spectre de réflectance calculé (Fig. 6.7) sur base de ce modèle (obtenu par l'approche des matrices de transfert, Annexe A, p. 165) est donc fort éloigné du spectre expérimental (Fig. 6.4). La décroissance du spectre vers les faibles longueurs d'onde n'est pas observée. En effet, les pics plus faibles situés de part et d'autre du pic principal ne sont que le résultat des interférences de Fabry-Pérot liées aux différentes interfaces nettes de la multicouche. La structure étant loin d'un matériau d'indice de réfraction homogène, il importe de modéliser plus correctement la structure spongieuse.

6.3.2 Modélisation sous forme d'un cristal photonique tridimensionnel

Précédemment, la structure du *Dynastes hercules* a été décrite comme une multicouche, soit un cristal photonique unidimensionnel [53]. Il s'agit maintenant de modéliser non plus une multicouche, mais la structure telle qu'elle est observée

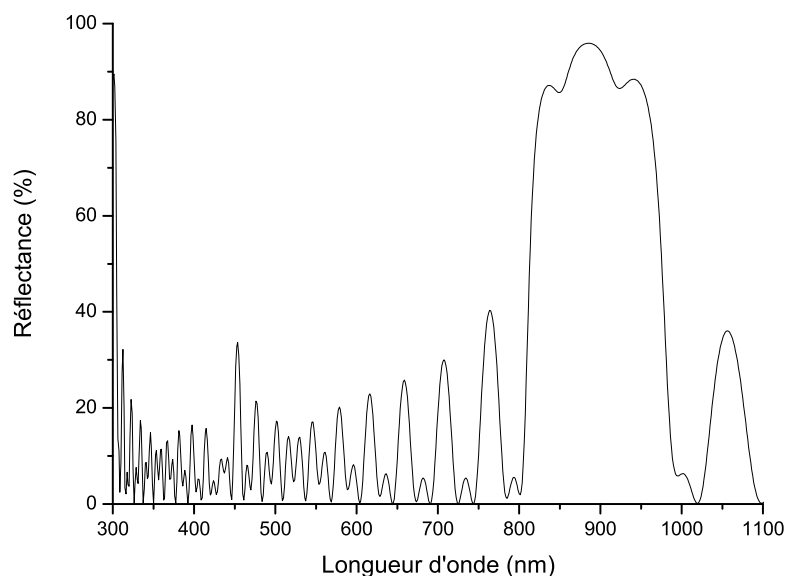
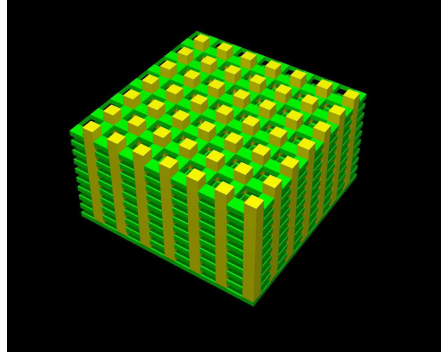


FIGURE 6.7 – Spectre de réflectance calculé pour une multicouche dont les paramètres sont repris des mesures SEM d'un élytre de *Dynastes hercules*.

en microscopie électronique à balayage. Ce nouveau modèle (Fig. 6.8), plus fidèle, tient compte de l'existence des colonnes de chitines, des filaments les reliant entre elles et des vides. Par contre, le modèle est idéalisé, en ce sens que le désordre apparent dans la structure réelle n'est pas retrouvé.

A nouveau, la méthode des matrices de transfert [90–92], cependant généralisée à trois dimensions, permet de simuler un spectre de réflectance dans le cas de la structure modélisée. Similairement aux expériences menées en spectroscopie, la modélisation suppose une mesure diffuse. A cette fin, la réflectance calculée est hémisphérique, et moyennée sur tous les angles d'incidence polaires et azimutaux. La figure 6.9 est le résultat de cette simulation. La courbe labellisée *structure sèche* présente deux pics principaux entre 800 et 1000 nm, ainsi qu'une décroissance lente vers les faibles longueurs d'onde dans le spectre visible. Ce comportement est à comparer avec celui observé sur la courbe expérimentale 6.4. Bien que l'accord ne soit pas non plus parfait, l'allure générale du spectre est respectée dans le domaine visible. L'absence de signal dans le proche ultraviolet dans le spectre expérimental peut être due à l'existence d'un pigment absorbant

FIGURE 6.8 – *Modèle de la structure spongieuse trouvée chez le Dynastes hercules.*

ces longueurs d'onde, ce qui n'a pas été pris en compte dans la modélisation. Le passage d'un cristal photonique unidimensionnel (multicouche) à un cristal tridimensionnel permet donc d'expliquer l'origine de la coloration verdâtre du *Dynastes hercules*.

On peut apporter un second élément en faveur de la modélisation. Comme il a été vu, la simple modélisation de la structure en tant que multicouche ne traduit pas la décroissance du spectre vers les plus petites longueurs d'onde. La modélisation plus précise laisse par contre supposer que l'introduction de la modulation latérale de l'indice de réfraction intervient dans cette décroissance. Il est connu que pour une structure possédant une corrugation périodique latérale, la composante du vecteur d'onde parallèle au plan de corrugation n'est pas strictement conservée. Dès lors, l'équation (1.2) devient :

$$\lambda = \frac{2a\bar{n}}{\sqrt{m^2 + \left(\frac{ag}{\pi}\right)^2}} \quad (6.2)$$

où g est la norme du vecteur du réseau réciproque 2D. Nous supposons ici une maille carrée. Lorsque $g = 0$ et $m = 1$, on retrouve la localisation de la première bande interdite photonique. Toujours pour $m = 1$ mais cette fois pour $g \neq 0$, on trouve maintenant des réflexions pour des longueurs d'onde plus petites. Cela signifie que l'introduction d'une périodicité latérale provoque un élargissement vers les plus faibles longueurs d'onde de la réflectance. Le paramètre g est défini par la formule :

$$g = \eta \frac{2\pi}{b} \quad (6.3)$$

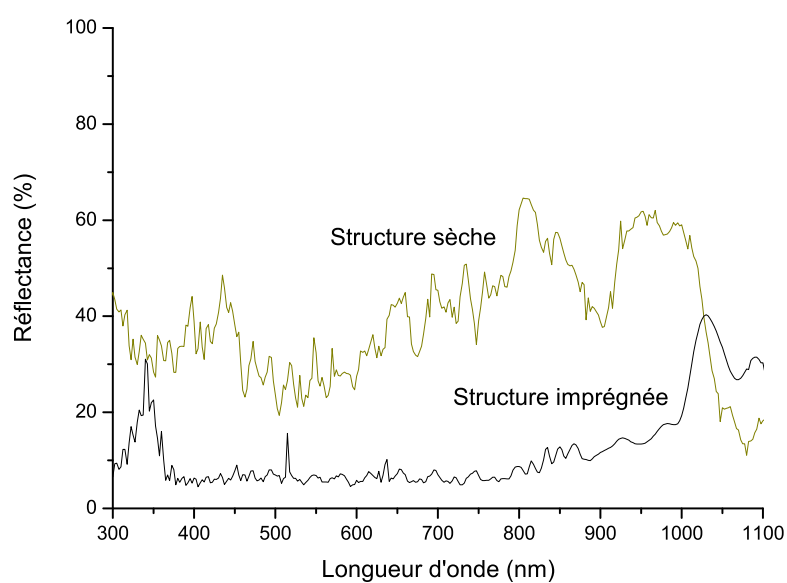


FIGURE 6.9 – Spectres de réflectance théoriques calculés sur base de la structure modélisée (Fig. 6.8). Les courbes représentent la réflectance hémisphérique lorsque la structure est virtuellement sèche (courbe kaki labellisée *structure sèche*) et virtuellement imprégnée d'eau (courbe noire labellisée *structure imprégnée*).

où η est la distance des plus proches voisins des noeuds du réseau réciproque et b la périodicité de la corrugation latérale. Dans le cas du *Dynastes hercules*, cette corrugation latérale a une période de 1020 nm, soit la somme du diamètre d'une colonne de chitine et de la distance moyenne séparant ces colonnes. Dès lors, l'équation (6.2) donne les valeurs de longueurs d'onde suivantes, pour $m = 1$:

$$\begin{aligned}\lambda &= 1020 \text{ nm pour } \eta = 0 \\ \lambda &= 821 \text{ nm pour } \eta = 1 \\ \lambda &= 707 \text{ nm pour } \eta = \sqrt{2} \\ \lambda &= 574 \text{ nm pour } \eta = 2.\end{aligned}$$

Ces valeurs peuvent être comparées à la décroissance progressive vers les plus faibles longueurs d'onde du spectre de la figure 6.9. On peut donc en conclure qu'il s'agit bien d'une structure tridimensionnelle qui est à l'origine de la coloration verdâtre du *Dynastes hercules*. La simple modélisation en tant que multicouche ne suffit pas à expliquer l'origine de la coloration. Le fait de devoir conserver la caractéristique tridimensionnelle de cette structure contraste avec la plupart des études sur les cristaux photoniques naturels [25,31,93,94].

La seconde courbe de la figure 6.9, labellisée *structure imprégnée*, est réalisée à partir du même modèle, à ceci près que l'indice de réfraction des zones vides n'est plus celui de l'air, mais celui de l'eau ($n = 1.33$). On constate alors une chute drastique de la réflectance dans le domaine visible. Le contraste d'indices de réfraction n'est plus suffisant. Dans le cas du *Dynastes hercules*, la lumière traverse alors la structure imprégnée d'eau sans subir de réflexion, et atteint la couche de mélanine située juste en dessous. La mélanine étant un matériau organique très absorbant, donc de couleur noire, ceci explique la coloration des élytres du *Dynastes hercules* lorsque celui-ci est exposé à un taux d'humidité élevé.

6.4 Conclusion

La structure spongieuse est à l'origine de la coloration kaki du *Dynastes hercules*. Imprégné d'eau, l'élytre devient transparent pour laisser voir la couche de

couleur noire située juste en dessous. Il est important de signaler que cette structure ne peut pas être réduite à une simple multicouche. En effet, la corrugation latérale, formée par les colonnes de chitine, est responsable de l'impression colorée verdâtre. Il s'agit donc d'un cristal photonique tridimensionnel [19,91], dont une application pourrait être un capteur du taux d'humidité. Ce type de capteur pourrait notamment être utilisé dans l'industrie agro-alimentaire, afin de déterminer si les conditions de stockage des denrées sont idéales. Le fait que ce capteur change de couleur en fonction du taux d'humidité permettrait une lecture rapide et efficace.

Il est à noter que des expériences ont été menées sur des ailes de papillons afin de les utiliser comme détecteur de gaz [95], tout comme cela a déjà été réalisé avec des cristaux photoniques artificiels [96]. Cette fois, ce n'est plus un liquide qui pénètre une structure, mais un gaz. Les prototypes expérimentaux actuels permettent de plus la différenciation entre différents types de gaz imprégné [97].

Troisième partie

Traitement multi-échelle de structures colorantes naturelles

La troisième partie de cette thèse de doctorat s'intéresse à l'aspect *multi-échelle* de la coloration rencontré chez quatre insectes. Par ce terme, nous entendons la combinaison de phénomènes physiques se produisant à des échelles différentes, qui entraîne une coloration particulière. Contrairement aux quatre coléoptères étudiés dans la première partie de ce rapport de thèse, la couleur observée n'est plus due à un seul phénomène. Certes, dans le cas du *Dynastes hercules*, nous avons vu qu'il présentait une structure de type multicouche et des corrugations latérales, responsables de la couleur kaki des élytres de l'insecte. Nous avons bien, dans ce cas, deux structures, mais d'échelles similaires. Concernant les spécimens que nous allons décrire par la suite, les structures en jeu ont des échelles bien différentes (par exemple, nanométrique et micrométrique).

La première espèce étudiée dans le cadre de cette étude sur l'aspect multi-échelle est le papillon sud-américain *Pierella luna*. De couleur brune, ce lépidoptère a la particularité d'émettre un flash iridescent sous des conditions particulières d'éclairage. Tout comme un réseau de diffraction, il décompose la lumière incidente, à ceci près que l'ordre d'apparition des couleurs est exactement inverse de la décomposition par un réseau. L'explication de ce phénomène provient de ce que les écailles sont macroscopiquement déformées. Elles sont en effet courbées de telle sorte qu'elles forment un réseau de diffraction vertical, perpendiculaire au plan de l'aile. La décomposition spectrale que nous observons provient de la diffraction de la lumière transmise, et non réfléchie.

Ensuite, vient le papillon *Cyanophrys remus*, qui présente une coloration vert mat sur la face ventrale de ses ailes. Bien qu'elle semble de prime abord de type pigmentaire, cette coloration se révèle, de manière surprenante, structurale. En effet, la combinaison de trois orientations différentes d'une même structure photonique, l'une produisant des points bleus, l'autre des verts et la dernière des jaunes, induit l'impression d'une couleur verte. On cumule ici trois structures nanoscopiques à une échelle bien plus grande pour créer une nouvelle impression colorée. Le programme utilisé pour modéliser cette structure particulière est un code basé sur les matrices de transfert tridimensionnelles. Cependant, on décèle déjà ici tout l'intérêt d'un code capable de gérer un traitement multi-échelle.

C'est pourquoi nous développons dans le chapitre suivant l'élaboration d'un code de calcul de *ray-tracing*. Dans un premier temps, nous décrivons le principe de l'approche numérique utilisée lorsque deux structures interagissent simul-

tanément à des échelles différentes pour produire un phénomène de coloration particulier. Le développement d'un code de calcul combinant la méthode des matrices de transfert ainsi que celle de Monte-Carlo permet de simuler le spectre de réflectance de la structure multi-échelle étudiée. L'idée est de générer aléatoirement des rayons lumineux issus d'une source de lumière fictive pour illuminer l'ensemble de la structure. Chaque rayon rencontre un diffuseur avec une orientation précise et, à ce niveau, les équations de Maxwell peuvent être utilisées pour déterminer les directions et les intensités diffusées. A ce stade, l'une de ces directions est choisie aléatoirement avec une probabilité proportionnelle à l'intensité calculée pour continuer le processus d'illumination. Cette technique s'apparente à un traitement Monte-Carlo de la diffusion optique. Elle est à la fois originale et parfaitement appropriée à la modélisation des espèces présentées par la suite.

Le troisième système étudié est rencontré chez la punaise *Calidea panaethiopica*. Eclairée à incidence normale, la carapace recouvrant les ailes montre des taches iridescentes jaunes, bleues ou vertes. A l'aide d'un microscope optique, on peut observer une distribution uniforme de cavités sphériques d'une dizaine de micromètres de diamètre. Chacune de ces cavités exhibe deux couleurs : jaune au centre, et bleu sur un anneau entourant le point central. Cet effet est expliqué par les multiples réflexions de la lumière incidente sur une multicouche courbée. On a donc à nouveau affaire à deux échelles bien distinctes : nanoscopique pour la multicouche, mésoscopique pour le rayon de courbure. Le programme de *ray-tracing* décrit au chapitre précédent s'adapte particulièrement bien à la modélisation de cette structure multi-échelle.

Enfin, la dernière espèce étudiée est un longicorne noir et blanc : le *Calothyrsa margaritifera*. Contrairement au *Tmesisternus rafaellae* déjà rencontré précédemment, il ne présente pas de caractère hygrochrome. La particularité qu'il exhibe se situe au niveau des zones blanches de ses élytres. Ces derniers sont en effet composés d'écailles modifiées ressemblant à des poils, renfermant une grande quantité de sphères d'environ 550 nm de diamètre. Ces sphères sont agglutinées ensemble dans le désordre le plus complet, produisant alors la coloration blanchâtre des élytres, comme le démontre la modélisation.

Notons que le programme développé pour l'étude de structures multi-échelles a été perfectionné au fil des études réalisées. L'étude des deux premières espèces a montré l'intérêt qu'il y aurait à réaliser un tel programme, ce qui a été entrepris

lors de l'étude de la punaise *Calidea panaethiopica*. La multicouche observée chez la punaise a ensuite laissé la place à une structure plus complexe trouvée chez le longicorne *Calothyrsa margaritifera*, à savoir un arrangement désordonné de sphères, marquant une étape supplémentaire dans l'élaboration du programme.

Chapitre 8

Pierella luna

Le papillon *Pierella luna* (Fig. 8.1) [98] est un lépidoptère diurne commun en Amérique Centrale. De couleur majoritairement brune, ses ailes antérieures présentent cependant un flash lumineux sur les faces dorsales lorsqu'elles sont éclairées dans l'axe corps-apex¹ de l'aile, et observées dans la direction spéculaire, c'est-à-dire de sorte que l'angle de réflexion soit identique à l'angle d'incidence. Comme le montre la figure 8.2, seul le mâle présente cette iridescence.



FIGURE 8.1 – *Pierella luna*.

La couleur produite par la structure de l'aile est extrêmement variable en fonction de l'angle d'observation, et sa variation s'étend sur toute la gamme du spectre visible humain. A l'oeil nu, on observe en effet une coloration violette à

1. L'apex de l'aile désigne l'extrémité de celle-ci.

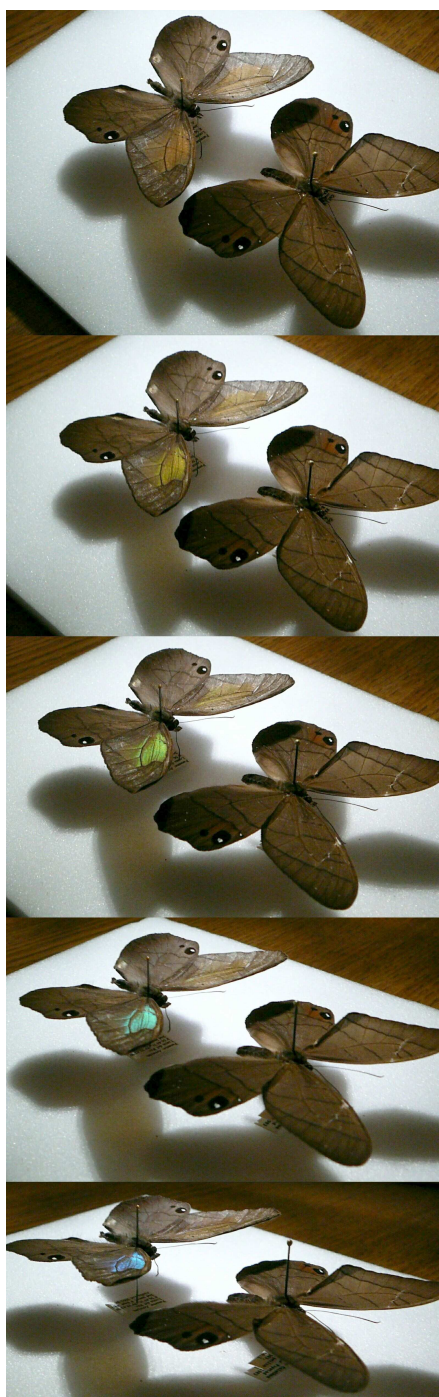


FIGURE 8.2 – Iridescence du spécimen mâle de *Pierella luna*, placé derrière la femelle qui ne présente pas de flash lumineux. Le papillon est éclairé selon un angle de 45° , dans l'axe corps-apex de l'aile antérieure. Les photos sont prises selon l'axe opposé, pour des angles de plus en plus rasants. On observe une iridescence sur la face dorsale de l'aile antérieure du mâle, depuis la couleur rouge peu intense au bleu violet plus prononcé, en passant par le jaune et le vert.

angle rasant, puis toutes les couleurs de l'arc-en-ciel à mesure que l'on se rapproche de la normale au plan de l'aile. La couleur rouge n'est cependant pas aisément observable, de par sa faible intensité et du fait, également, qu'elle est difficilement dissociable de la couleur brune, d'origine pigmentaire, de l'aile. Il est à noter que l'ordre dans lequel sont observées les différentes couleurs est exactement l'inverse de ce que l'on attend d'un réseau. Prenons l'exemple du disque compact : s'il est éclairé selon un axe déterminé, et qu'on l'observe de manière spéculaire, on constate que la couleur diffractée passe du bleu au vert, au jaune, puis au rouge quand on augmente l'angle d'observation (Fig. 8.3).

Les spécimens étudiés ont été collectés lors d'un séjour au Panama, sur Barro Colorado Island (BCI). Cette île, située au milieu du Canal de Panama, a été formée lorsque les eaux de la rivière Chagres ont été condamnées pour former le lac Gatun. La montée des eaux a alors créé des îles artificielles, dont BCI d'une superficie de 15 km². Déclarée réserve naturelle par le gouvernement américain en 1923, l'île a ensuite été mise sous la responsabilité du Smithsonian Institution² en 1946. BCI est considérée comme l'une des plus importantes stations de recherche sur la biodiversité tropicale et draine près de 200 scientifiques chaque année. Le Smithsonian Tropical Research Institute (STRI³), basé à Panama City, est le seul bureau du Smithsonian Institution situé en dehors des Etats-Unis.

8.1 Analyse spectrale

Une aile d'un spécimen de *Pierella luna* a été prélevée, puis analysée à l'aide du spectrophotomètre Avantes. Les mesures ont été prises pour un angle d'incidence θ variant de 0° à 75° par pas de 15°, et identiquement pour l'angle d'émergence ϕ . Seules les mesures pour $\theta = 45^\circ$ et $\phi = 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ et 75° ont été reprises à la figure 8.4, les angles intermédiaires ne fournissant pas plus d'information utile.

Chaque spectre présente un pic principal, le *signal iridescent* d'origine structurale, sur un fond brunâtre d'origine pigmentaire. Lorsque l'angle d'émergence est proche de la normale, soit pour un angle ϕ de 30°, l'iridescence est très faible.

2. Le Smithsonian Institution est une institution éducative et de recherche associée à un vaste complexe de 19 musées et 7 centres de recherche principalement situés à Washington, fondée et gérée par le gouvernement américain

3. <http://www.stri.org/>

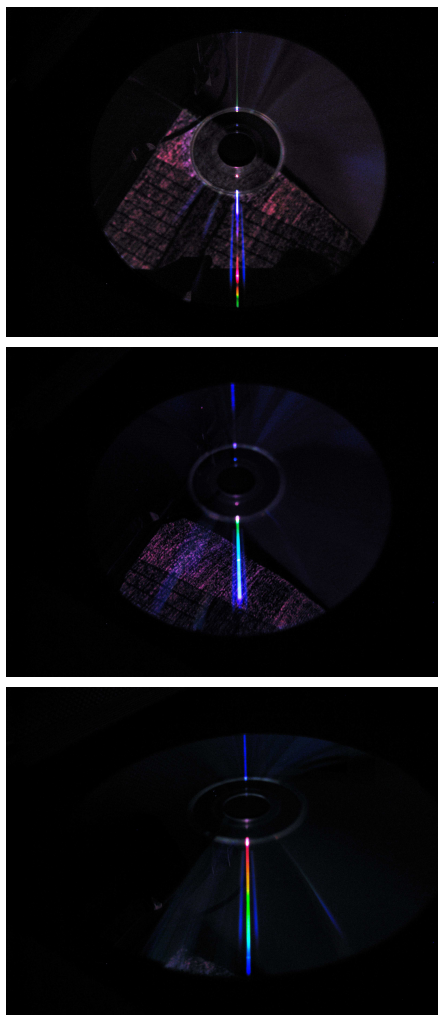


FIGURE 8.3 – Iridescence observée sur le verso d'un disque compact, éclairé depuis le fond. Si l'on observe la partie centrale inférieure du disque compact, on constate que les couleurs passent du bleu au rouge lorsque l'angle d'observation augmente. La couleur est donc décalée vers les plus grandes longueurs d'onde, soit l'inverse de ce qui se produit chez *Pierella luna*.

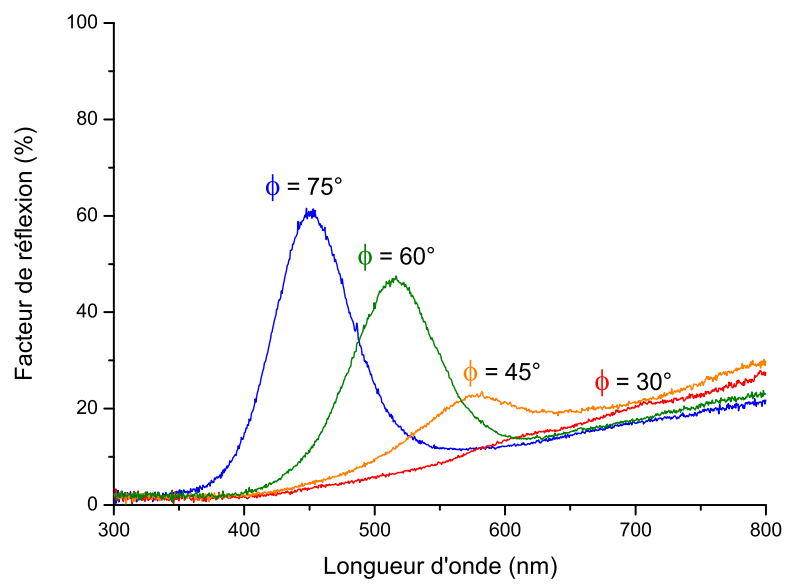


FIGURE 8.4 – Spectres de réflectance d'une aile antérieure de *Pierella luna*. L'aile est éclairée selon l'axe corps-apex, avec un angle d'incidence $\theta = 45^\circ$. Les spectres repris dans cette figure sont ceux pour lesquels l'angle d'émergence ϕ est de 30, 45, 60 et 75° . On constate qu'à mesure que l'angle d'observation est augmenté, le pic principal se déplace vers les plus petites longueurs d'onde.

On distingue un pic centré sur 700 nm, soit dans la gamme de longueurs d'onde associée à la couleur rouge (voir diagramme de chromaticité de la CIE, fig. 2.4, p. 26). A mesure que l'angle d'émergence augmente, c'est-à-dire s'éloigne de la normale au plan de l'aile, le pic principal augmente en intensité et se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde. Ainsi, pour $\phi = 45^\circ$, le *signal iridescent* est mieux défini et centré sur 575 nm, soit un jaune verdâtre [CIE]. Lorsque ϕ atteint 60° , le pic principal se déplace autour de 520 nm, une couleur qualifiée de vert jaunâtre [CIE]. Enfin, pour $\phi = 75^\circ$, un angle rasant, le pic est centré sur 440 nm, qui correspond à un bleu violacé [CIE].

Dans le cas d'un réseau de diffraction (utilisé en réflexion) de période b éclairé par un rayon de longueur d'onde λ , selon un angle θ par rapport à la normale, les rayons diffractés émergent à un angle ϕ tel que la relation suivante soit respectée :

$$\sin \phi = \sin \theta + m \frac{\lambda}{b}$$

où m est un entier qualifiant l'ordre de diffraction. On constate avec cette formule que les grandes longueurs d'onde sont diffractées avec un angle supérieur à celui des petites. En d'autres termes, les rayons de couleur bleue, émergeant de la décomposition de la lumière blanche, sont toujours plus proches de la normale. Au contraire, dans le cas du papillon *Pierella luna*, les rayons de couleur bleue sont diffractés au plus loin de la normale. Il est donc impossible qu'un réseau de diffraction classique soit à l'origine de cette décomposition de la lumière. Il est à noter qu'une multicouche ne peut pas non plus provoquer une telle iridescence. En effet, bien que l'ordre des couleurs concorde avec celui provoqué par une multicouche, à savoir un décalage vers le bleu quand l'angle d'observation est augmenté, il n'existe pas de relation entre l'angle d'incidence et celui d'émergence (Eq. (1.1), p. 15).

Le recours à la microscopie électronique va nous permettre, comme l'illustre la section suivante, de déterminer la structure à l'origine de cette coloration particulière.

8.2 Analyse morphologique

Après observation des zones iridescentes des ailes du papillon mâle *Pierella luna*, on constate qu'il ne s'agit pas d'un phénomène uniformément répandu sur la surface de l'aile, mais confiné à de petites zones, clairement séparées les unes des autres, comme le montre la figure 8.5. Ces zones correspondent en fait à l'extrémité des écailles qui recouvrent la surface de l'aile.

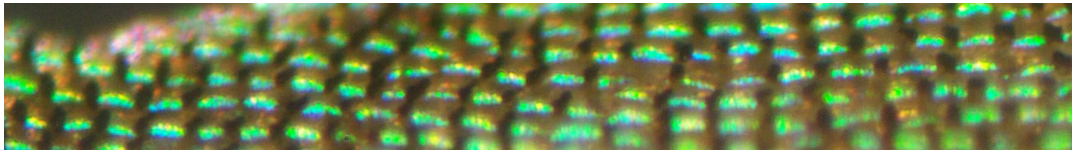


FIGURE 8.5 – Vue de la zone iridescente d'une aile du papillon mâle *Pierella luna*, avec un microscope optique. L'iridescence a lieu sur des zones délimitées entre elles, au niveau du bout des écailles disposées sur les ailes. (Grossissement : $\times 20$)

Afin de déterminer la géométrie des écailles, un morceau d'aile, provenant de la limite entre la zone iridescente et la zone non iridescente, a été préparé et monté sur un porte-échantillon. La figure 8.6 montre l'une des images de cette délimitation entre les deux zones, ainsi que les différents types d'écailles recouvrant la surface de l'aile.

Il existe donc trois types d'écailles recouvrant la membrane supérieure de l'aile. La première est une écaille plate et dentelée, que l'on rencontre souvent chez les lépidoptères. La deuxième ressemble fortement à la première, si ce n'est que son extrémité est courbée. Enfin, la troisième est une écaille plus fine et plus longue que les deux autres. On constate, au vu des images SEM obtenues, que les deux premiers types d'écailles occupent des zones distinctes, alors que les écailles allongées occupent toute la surface de l'aile, disposées entre les autres écailles, les recouvrant parfois. De plus, les zones iridescentes correspondent aux zones recouvertes d'écailles courbées. Il semble donc que ces écailles soient à l'origine de l'iridescence observée chez le papillon mâle, d'autant plus que ces écailles courbées ne sont pas présentes chez la femelle. Cette hypothèse trouve également écho dans l'observation des zones iridescentes au microscope optique. En effet, la figure 8.5 montre que l'iridescence apparaît au niveau de l'extrémité des écailles. Intéressons-nous donc de plus près à ces écailles particulières.

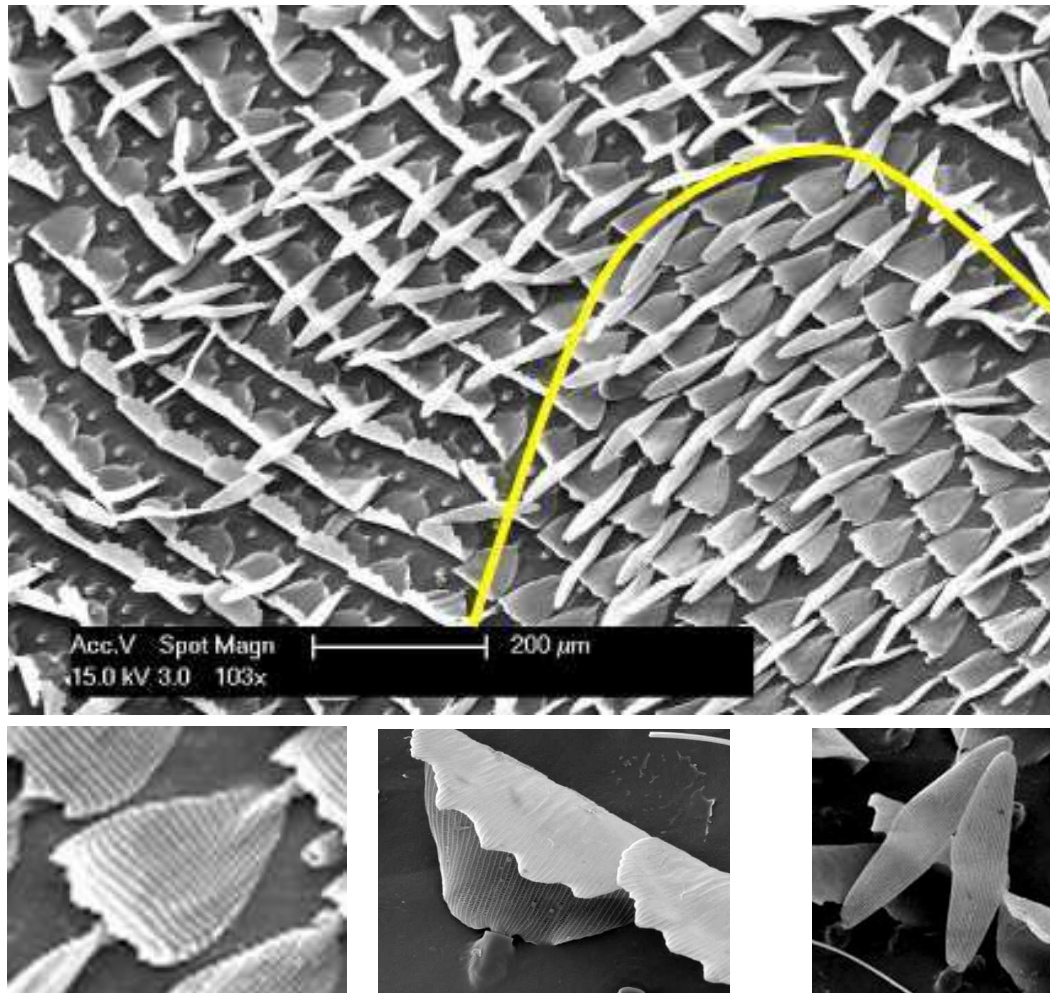


FIGURE 8.6 – Images SEM d’une aile du papillon mâle *Pierella luna*. La figure du dessus montre trois types d’écailles, reprises sur les trois vues situées juste en dessous. La première montre une écaille plate, la seconde le même type d’écaille, mais cette fois courbée, et la troisième, une écaille radicalement différente, plus allongée. Si l’on revient à l’image du dessus, on distingue clairement deux zones délimitées par le trait jaune : la partie gauche et supérieure de l’image est recouverte d’écailles courbées, alors que la partie inférieure droite est recouverte d’écailles plates. Ces deux zones correspondent justement aux zones avec et sans iridescence. Notons que ces deux zones contiennent également des écailles allongées.

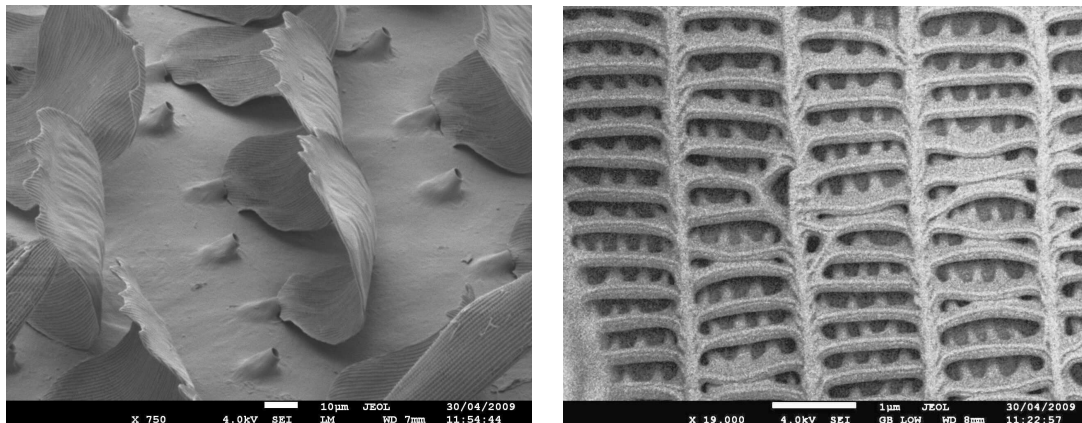


FIGURE 8.7 – Images SEM des écailles recourbées. L'image de gauche permet de déterminer l'angle de courbure des écailles. L'image de droite montre la surface de ces écailles. On distingue les stries (les structurations verticales visibles sur l'image), les contre-stries (les structurations horizontales) et la membrane basale (la surface de support formant l'écaille). La distance entre les contre-stries est de l'ordre de 440 nm.

La structure des écailles courbées est montrée à la figure 8.7. L'image de gauche montre que seule la face supérieure semble structurée. La face inférieure, elle, ne présente pas de structuration en surface, si ce n'est sur le bord de l'écaille. Il est à noter que les faces finissent par être inversées, à cause de la courbure de l'écaille. Sur l'image de droite, représentant les structurations observées sur la face supérieure des écailles, on observe, comme chez la plupart des lépidoptères, des stries espacées d'une distance d'environ $1.5\ \mu\text{m}$, ainsi que des contre-stries séparées d'une distance de 440 nm, qui reposent sur la membrane basale de l'écaille. La distance entre les contre-stries peut varier aux alentours des défauts rencontrés à ce niveau (contre-stries collées ou déformées), mais de manière très localisée. Les contre-stries ont une forme lamellaire, chaque lamelle étant connectée à la membrane basale par trois à quatre trabécules⁴.

La relative uniformité des structurations sur la face supérieure des écailles leur permet de jouer le rôle d'un réseau de diffraction. La structure à l'origine de la coloration est donc bien un réseau, mais il a ceci de particulier qu'il est vertical. De plus, plutôt que d'être utilisé en réflexion, comme le sont les réseaux habituellement, il est utilisé en transmission. La section suivante va nous permettre

4. Un trabécule est un fin prolongement qui se détache d'une paroi d'un tissu anatomique et fait saillie dans une cavité.

d'expliquer le fonctionnement de ce réseau particulier.

8.3 Fonctionnement d'un réseau vertical utilisé en transmission

Il nous reste maintenant à comprendre le fonctionnement d'un réseau placé verticalement, utilisé en transmission. La géométrie du problème est schématisée à la figure 8.8. Un réseau, de période b , est placé verticalement. Il est éclairé selon un angle θ par rapport à la normale au plan, plan qui représente, dans notre cas, la surface de l'aile. La lumière émerge selon un angle φ , également mesuré depuis la normale de l'aile. La différence de chemin optique parcourue entre deux rayons diffractés par deux contre-stries successives est donnée par l'expression :

$$\Delta_\theta + \Delta_\varphi = b \cos \theta + b \cos \varphi.$$

Une interférence constructive a lieu lorsque la différence de chemin est un nombre entier multiple de la longueur d'onde λ . Cette condition d'interférence mène à la relation suivante entre les angles d'incidence θ et d'émergence φ :

$$\cos \varphi = -\cos \theta + m \frac{\lambda}{b}. \quad (8.1)$$

Considérons le réseau trouvé chez le papillon *Pierella luna*. Dans un premier temps, il est à noter que seuls les ordres $m = 0$ et $m = 1$ donnent des solutions. Pour toute autre valeur de m , l'angle d'émergence φ s'avère complexe, ce qui signifie que l'onde diffractée est évanescence, et donc non observable en champ lointain.

Le cas $m = 0$ donne une valeur de φ indépendante de la longueur d'onde. En effet, les solutions sont :

$$\varphi = \pi - \theta$$

et

$$\varphi = \theta - \pi.$$

La première solution correspond simplement au rayon transmis, en prolongement du rayon incident. Ce rayon émergent est absorbé ou diffusé au niveau de l'aile, et

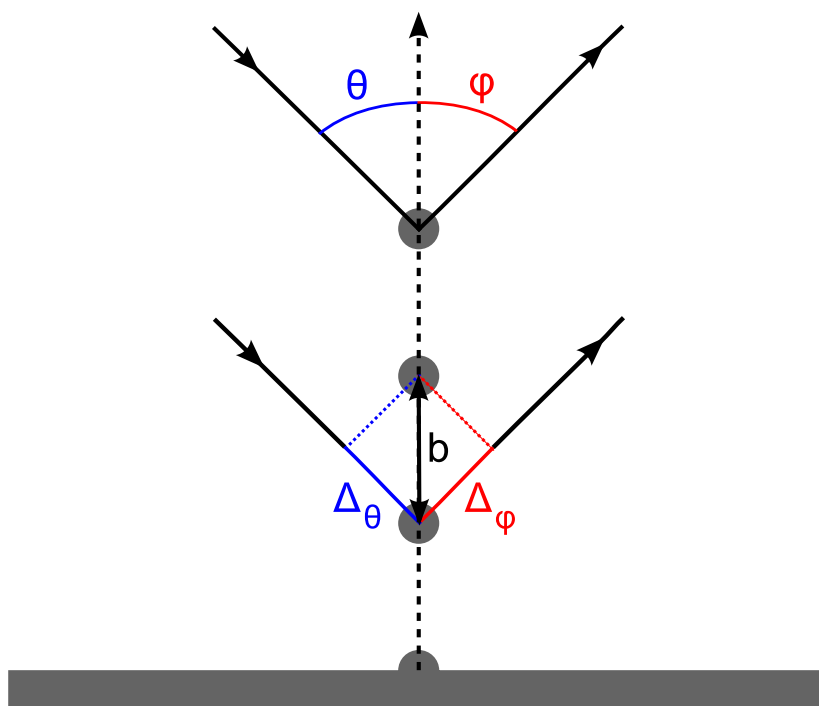


FIGURE 8.8 – Représentation schématique d'un réseau de période b disposé verticalement, utilisé en transmission. L'angle d'incidence θ est mesuré par rapport à la normale au plan, soit dans notre cas, la surface de l'aile. L'angle d'émergence ϕ est mesuré depuis la même direction. Les contre-stries, qui forment le réseau de diffraction, sont ici représentées par les cercles (vue en coupe).

ne peut produire l'iridescence observée. La seconde solution, quant à elle, correspond à la réflexion du rayon incident par le réseau. Ce rayon réfléchi est également perdu au niveau de l'aile, et ne peut pas non plus contribuer à l'iridescence observée.

Passons maintenant au cas $m = 1$, pour un angle d'incidence θ de 45° . Dans ce cas, l'angle d'émergence φ dépend de la longueur d'onde λ , donc de la couleur, de sorte que, dans cet ordre de diffraction, on observe une décomposition de la lumière blanche. Considérons une longueur d'onde de 440 nm, soit une couleur bleu violacé. D'après l'équation (8.1), on obtient une valeur de l'angle d'émergence φ de 73.0° ou -73.0° . La première valeur correspond au rayon transmis, la seconde au réfléchi, tout comme précédemment. Si l'on considère maintenant une longueur d'onde supérieure, soit 520 nm, les solutions sont 61.7° et -61.7° . A nouveau, la valeur positive correspond à la transmission du rayon incident, la négative à la réflexion. On constate donc que si l'on augmente la longueur d'onde, l'angle de diffraction diminue. Ainsi, les longueurs d'onde correspondant au rouge sont observées plus proches de la normale au plan de l'aile, alors que celles correspondant au bleu sont observées pour des angles d'émergence rasants. Cela correspond bien à la séquence des couleurs observées chez le spécimen mâle du papillon *Pierella luna*.

λ	φ_{exp}	φ_{th}
440 nm	75°	73.0°
520 nm	60°	61.7°
575 nm	45°	53.2°
700 nm	30°	27.9°

TABLE 8.1 – Angles d'émergence obtenus dans le cas d'un réseau disposé verticalement, utilisé en transmission. Les longueurs d'onde correspondent aux pics observés sur les spectres de réflectance, pour les quatre angles d'émergence notés φ_{exp} . Ces angles sont comparés aux valeurs théoriques calculées sur base de l'équation (8.1).

Le tableau 8.1 permet de comparer les valeurs expérimentales de l'angle d'émergence φ aux valeurs obtenues de l'équation (8.1), pour les longueurs d'onde correspondant aux pics observées sur les spectres de réflectance de la figure 8.4. L'accord entre les valeurs expérimentale et théorique, bien qu'il ne soit pas parfait, est suffisant. En effet, notre modèle décrit correctement la séquence des couleurs observées, bien qu'il soit basé sur un réseau plan disposé verticalement, alors que

les écailles du papillon sont clairement incurvées (cfr image de gauche de la figure 8.7. Il ne tient pas non plus compte des irrégularités présentes au sein des écailles (présence de trabécules, contre-stries collapsées, variation des distances entre contre-stries, ...).

8.4 Conclusion

Les ailes antérieures du papillon mâle *Pierella luna* présentent la particularité de décomposer la lumière blanche en ses composantes, tout comme le ferait un réseau de diffraction classique, si ce n'est que la séquence des couleurs observées est ici renversée. En effet, les petites longueurs d'onde sont observées sous un angle d'observation rasant, alors que les plus grandes longueurs d'onde apparaissent pour des angles supérieurs. L'explication de ce phénomène réside dans le fait que le réseau soit placé verticalement, et utilisé en transmission. En effet, certaines écailles, sur lesquelles repose le réseau de diffraction formé par les contre-stries, sont recourbées sur leur extrémité, de sorte que le réseau est placé perpendiculairement au plan de l'aile. L'utilisation du réseau en transmission a pour effet d'inverser l'ordre de perception des couleurs. On combine donc ici des structurations à une échelle de l'ordre de celle de la longueur d'onde de la lumière incidente, et une courbure de l'écaille sur une bien plus grande échelle.

Il est intéressant de constater, une fois de plus, que la Nature a mis en place un dispositif au demeurant très simple pour produire un effet visuel des plus remarquables. Les structurations observées sur les écailles des ailes du papillon sont ordinaires, et présentes chez la plupart des lépidoptères [25,26,99]. Le simple fait de recourber les écailles, à une échelle bien plus grande que la longueur d'onde des rayons incidents, suffit ici à produire une iridescence marquée. Ce type de dispositif pourrait être utilisé dans l'industrie des spectrophotomètres, en lieu et place des réseaux actuellement utilisés.

Chapitre 9

Cyanophrys remus

Le papillon *Cyanophrys remus* (Fig. 9.1) [100] est un lépidoptère brésilien dont la face ventrale des ailes est d'une couleur vert émeraude. Cette coloration n'est ni iridescente, ni d'aspect métallique comme le sont la plupart des colorations d'origine structurale. Étonnamment, l'origine de ce vert mat résulte cependant bien du phénomène d'interférences de la lumière dans une structure physique, et non de l'absorption d'une partie de la lumière par un pigment. La modélisation de la structure découverte à l'aide des microscopes électroniques à balayage et en transmission, va permettre de confirmer l'origine structurale de la couleur observée.

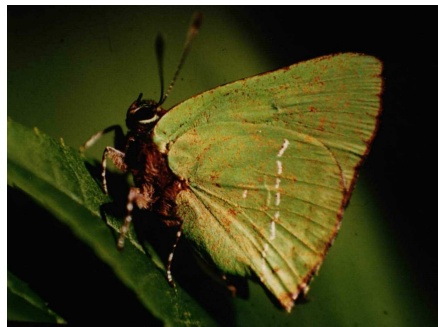


FIGURE 9.1 – *Cyanophrys acaste*, proche cousin du *Cyanophrys remus* étudié : les faces ventrales sont identiques chez ces deux sous-espèces [Source : A. Moser, Brésil].

Comme le montre la figure 9.2, la face dorsale du papillon est d'un bleu iridescent d'aspect métallique. Cependant, notre attention a plutôt été attirée

par la face ventrale. Elle présente certes une coloration vert mat, qui semble pigmentaire, mais un détail est étrange. En effet, en examinant cette face ventrale, on constate qu'une zone de l'aile antérieure (délimitée par des pointillés rouges sur l'image centrale de la figure 9.2) est de couleur grise. Il faut savoir que la plupart des papillons achetés lors de bourses aux insectes (ce qui est le cas des spécimens utilisés pour cette étude) ont les ailes antérieures étirées. La position naturelle de ces ailes les fait recouvrir une partie des ailes postérieures, ce qui masque alors la zone grise. Comme le montre la figure 9.1, lorsque le papillon est au repos, ses ailes sont généralement accolées, ne laissant apercevoir que la face verte, dans un environnement à dominance verte également. Cette couleur est donc cryptique¹. Il semble donc que ce papillon ait réalisé l'économie de colorer la partie cachée de ses ailes antérieures, ce qui tend à montrer que le mécanisme de production de la couleur est complexe.



FIGURE 9.2 – Photos des faces dorsale (gauche) et ventrale (centre) du *Cyanophrys remus*. La face dorsale d'un bleu iridescent d'aspect métallique implique probablement une structure colorante semblable à celle rencontrée chez les papillons de l'espèce *Morpho* [26,59]. La face ventrale de couleur verte semble pigmentaire au premier abord. Cependant, l'économie de la coloration au niveau des zones entourées de pointillés rouges tend à montrer que le mécanisme de coloration est plus complexe. (droite) Photo de la face ventrale d'un *Cyanophrys remus* de couleur blanche, conservé dans une exposition, face ventrale exposée à la lumière pendant plusieurs dizaines d'années.

Un second indice d'une coloration d'origine structurale est donné par le changement de couleur, du vert au rouge orangé, de la face ventrale des ailes lorsque celles-ci sont imprégnées d'éthanol. Comme pour toute structure photonique, l'imprégnation d'alcool modifie le contraste d'indices de réfraction ce qui, dans le cas d'une coloration d'origine structurale, induit un changement de couleur.

1. L'homochromie est une stratégie évolutive destinée à échapper aux prédateurs. Ce type de mimétisme consiste à adopter les couleurs de l'environnement proche.

L'image de droite de la figure 9.2 montre la face ventrale décolorée d'un spécimen de *Cyanophrys remus*. Ce papillon provient d'une exposition et a été conservé pendant plusieurs dizaines d'années avec la face ventrale éclairée. Bien que les structures colorantes, contrairement aux pigments, ne soient pas détériorées par l'usure du temps ou par la lumière, la mélanine, elle, subit de fortes altérations en présence d'UV. Or, c'est la mélanine qui fournit le fond noir nécessaire pour la visibilité de beaucoup de colorations d'origine structurale. En effet, chez la plupart des papillons [101,102], les structures colorantes sont situées au dessus d'une couche de mélanine, permettant d'absorber les longueurs d'onde éventuellement transmises à travers la structure colorante. Les analyses spectrales et microscopiques de ce spécimen décoloré ont permis de comparer ces résultats avec ceux du papillon *normal*.

Les spécimens étudiés proviennent de la collection du Natural History Museum de Budapest (Hongrie), excepté le papillon décoloré, gracieusement fourni par le Naturhistorisches Museum de Vienne (Autriche).

9.1 Analyse spectrale

Tout comme précédemment, un morceau d'aile a été prélevé et analysé à l'aide du spectrophotomètre Avantes. Les mesures ont été prises à incidence normale par rapport au plan de l'aile, aussi bien pour le spécimen vert que pour le papillon décoloré. La figure 9.3 reprend ces mesures de réflectance. Dans le cas du *Cyanophrys remus* vert, on constate la présence d'un pic principal vers 540 nm, soit une longueur d'onde correspondant à une couleur vert jaunâtre (voir diagramme de chromaticité de la CIE, fig. 2.4, p. 26). On observe également un pic, d'intensité plus faible, vers 380 nm, qui correspond à un bleu violacé [CIE]. Il est intéressant de noter que l'impression d'une couleur verte n'est pas due, dans le cas de ce papillon, à un pic unique dans la zone correspondant au vert (500 - 515 nm), mais à la combinaison de deux pics, certes d'intensités différentes, situés dans les zones vert jaunâtre et bleu violacé de la gamme visible par l'homme. La courbe montre également un pic de réflectance centré au-delà de cette gamme, dans le proche infra-rouge. Il contribue cependant dans la perception de la couleur puisqu'il fournit également une intensité importante dans la zone associée au rouge. La coloration rouge est également perceptible à l'oeil nu : ce sont les

petites taches rougeâtres que l'on peut observer tant sur la figure 9.1 que sur la photo centrale de la figure 9.2.

L'analyse de la courbe mesurée dans le cas du papillon blanc confirme la couleur perçue. En effet, on observe un spectre relativement plat, couvrant toute la gamme du visible. La référence utilisée pour réaliser les spectres étant blanche, le 100 % correspond non pas à une coloration métallique semblable à un éclat argenté, mais à cette couleur blanche. La courbe du papillon décoloré confirme donc cette impression, bien que plus terne que notre référence.

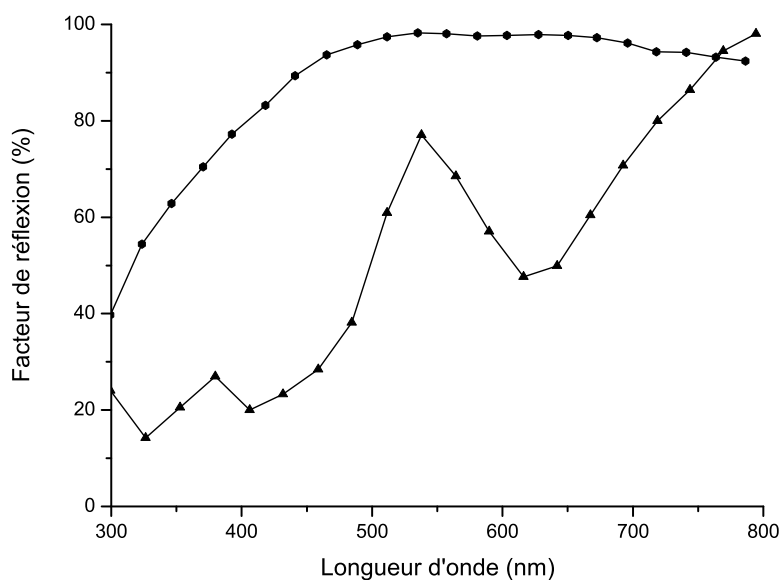


FIGURE 9.3 – Spectres de réflectance de la face ventrale des ailes des spécimens vert (triangles) et décoloré (hexagones) du papillon *Cyanophrys remus*. Dans le premier cas, on observe un pic principal vers 540 nm, ainsi qu'un plus petit pic vers 380 nm. Dans le second, la courbe recouvre toute la gamme du visible, ce qui induit la perception d'une couleur blanche.

9.2 Analyse morphologique

Dans un premier temps, la face ventrale des spécimens a été étudiée à l'aide d'un microscope optique utilisé en réflexion. Étonnamment, ces observations

révèlent que la couleur vert mat est le résultat du mélange de petites taches brillantes de couleur bleue, verte ou jaune, distribuées de manière aléatoire sur la surface des écailles ventrales, comme le montrent les images de la figure 9.4. La variation d'intensité de ces taches due aux conditions d'illumination et d'observation laisse penser qu'elles sont d'origine structurale.

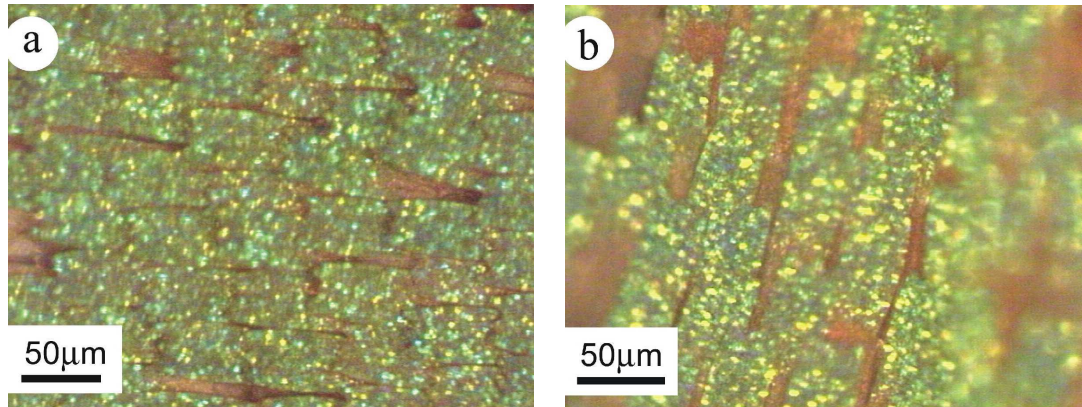


FIGURE 9.4 – Face ventrale du papillon *Cyanophrys remus* observée à l'aide d'un microscope optique utilisé en réflexion (grossissement : 60×). Selon les conditions d'illumination et l'angle d'observation, les petites taches brillantes de couleur bleue, verte ou jaune sont plus ou moins intenses.

Une écaille a ensuite été prélevée et analysée individuellement à l'aide de ce microscope optique. Sur l'image de gauche de la figure 9.5, l'éclairage en transmission permet de déterminer l'existence de pigments brunâtres, probablement de la mélanine. Lorsque l'on passe en réflexion (image de droite), on constate la présence de taches brillantes dans divers tons de vert, allant jusqu'au bleu et jaune pâle.

Si l'on compare les images d'une écaille d'un spécimen vert (Fig. 9.5) avec celles d'une écaille du spécimen décoloré (Fig. 9.6), on constate que la seconde a perdu presque la totalité de ses pigments, et qu'elle présente à peine quelques taches brillantes en réflexion. Ceci semble rejoindre la remarque précédente faite sur l'importance de la mélanine dans la coloration pourtant structurale. En effet, celle-ci a pour rôle d'absorber les rayons qui n'auraient pas été réfléchis par la structure. La coloration d'origine structurale est donc présente chez le spécimen décoloré, mais l'absence de mélanine rend cette coloration tellement faible qu'elle est invisible à l'oeil nu. De plus, les écailles de ce spécimen sont abimées, ce qui

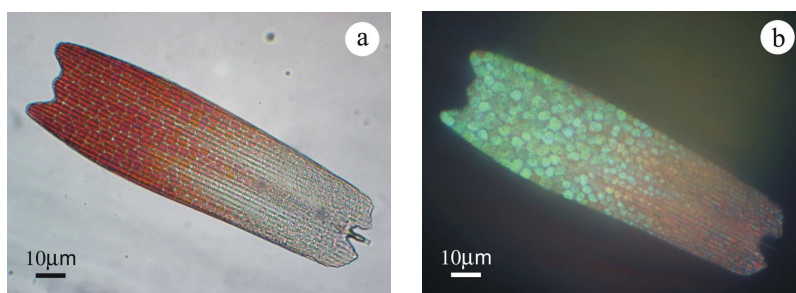


FIGURE 9.5 – Vues au microscope optique d'une écaille prélevée sur la face ventrale d'une aile du papillon *Cyanophrys remus*. (Gauche) L'écaille est éclairée en transmission. On observe la présence de pigments brunâtres, particulièrement sur le bout de l'écaille. (Droite) Analysée en réflexion, l'écaille montre des taches de lumière, qui coïncident avec les zones contenant des pigments.

diminue encore les zones réfléchissantes et a sans doute altéré la structure, détruisant son rôle colorant. Des analyses à l'aide d'un microscope électronique à balayage et/ou en transmission auraient permis d'affirmer ou infirmer ces suppositions. Cependant, ce type d'analyse est destructif. Une seule écaille suffisait pour la microscopie optique, mais il aurait fallu découper un morceau dans l'aile pour la microscopie électronique, ce qui n'a pas été réalisé pour le spécimen décoloré.

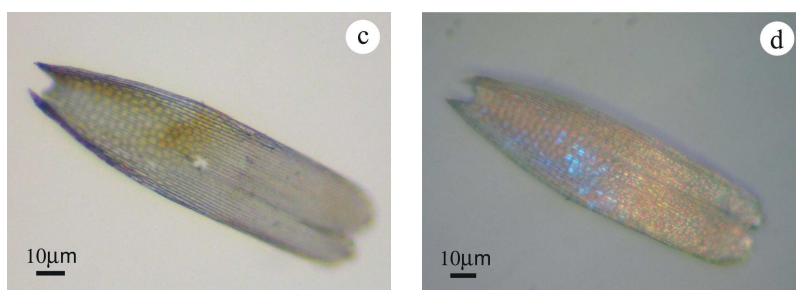


FIGURE 9.6 – Vues au microscope optique d'une écaille prélevée sur l'aile ventrale du spécimen décoloré. (Gauche) Eclairée en transmission, l'écaille est quasi entièrement transparente, seules subsistent quelques traces de pigmentation. (Droite) En réflexion, l'écaille révèle quelques taches d'intensité faible en regard de celles observées sur l'écaille du papillon non décoloré. On notera également que l'extrémité de l'écaille est courbée.

La face ventrale des spécimens verts a par contre pu être étudiée en microscopie électronique. Des échantillons ont été prélevés et montés sur des porte-échantillons destinés au microscope électronique à balayage. Des prélèvements ont aussi été réalisés à l'aide d'un ultramicrotome afin d'obtenir des couches de

70 nm d'épaisseur, pour les analyser avec un microscope électronique en transmission. La figure 9.7 montre une image obtenue avec chacun de ces microscopes. On observe la présence de grains d'un diamètre de quelques micromètres. Ces grains montrent une structure régulière formée de trous espacés d'une distance moyenne de 280 nm. La disposition des grains ainsi que leur orientation les uns par rapport aux autres sont aléatoires. Ils semblent montrer une structure interne d'opale inverse *cfc* (cubique à faces centrées, Fig. 9.8). Nous y reviendrons dans la section suivante, consacrée à la modélisation de cette structure.

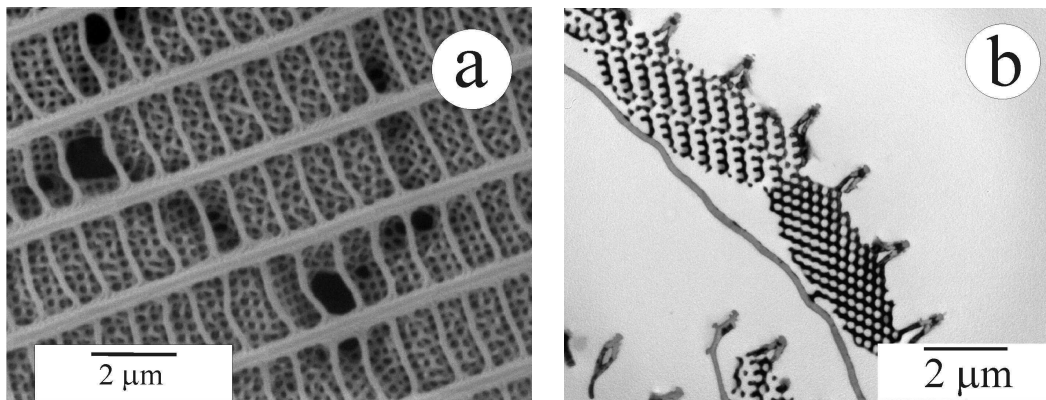


FIGURE 9.7 – (Gauche) Image de microscopie électronique de la face ventrale d'une aile de *Cyanophrys remus*. On observe des grains dont les arrangements, formés par des trous, sont hexagonaux ou carrés. (Droite) Image de microscopie électronique, en transmission cette fois, de la même face ventrale du papillon. On distingue à nouveau les deux types d'arrangements.

Ces grains agissent en fait comme des cristaux photoniques individuels [19,81]. En fonction de l'orientation de la lumière incidente et de l'angle d'observation, ils présentent une couleur spécifique, détectée en microscopie optique sous forme de taches brillantes allant du bleu au jaune. La présence de ces multiples cristaux photoniques provoque cette coloration vert mat, tout comme les tableaux des artistes néo-impressionnistes (pointillistes) induisent l'impression d'une couleur à l'aide d'une multitude de petits points de peinture de différentes couleurs. Une coloration mate construite à partir de nanostructures photoniques a déjà été rencontrée chez le charançon *Pachyrrhynchus congestus* [103]. Si, au contraire, chaque écaille avait renfermé un seul cristal photonique, alors la couleur aurait été métallique, comme par exemple chez les *Morphos*. Il nous reste à démontrer par la modélisation que la structure *cfc* explique à elle seule la couleur des taches

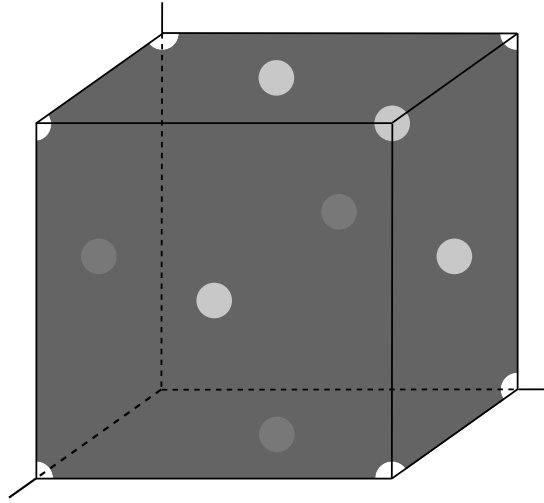


FIGURE 9.8 – Structure cubique à faces centrées. Dans le cas du *Cyanophrys remus*, la structure est pleine, et les éléments formant la structure cfc sont en réalité des trous, que l'on peut observer sur les images de microscopie électronique, au sein des grains.

brillantes.

9.3 Modélisation

Reprenons l'idée que la structure présente au sein des écailles du papillon *Cyanophrys remus* est de type cubique à faces centrées (Fig. 9.8). En fonction de l'orientation selon laquelle ce cube est observé, différentes faces se présentent à l'observateur. La réflectance d'une telle structure peut être calculée sur chacune de ces faces particulières à l'aide de la technique des matrices de transfert à trois dimensions [90–92]. La figure 9.9 montre les résultats obtenus pour les faces (111), (100) et (110), dans le cas d'une lumière à incidence normale par rapport à ces faces.

Prenons le cas de la direction (111), qui correspond à l'observation du cube selon une de ses diagonales (Fig. 9.10). Le paramètre du réseau est donné par la longueur de la diagonale d'une face du cube, elle-même obtenue par la formule de Pythagore appliquée aux arêtes du cube :

$$p = \sqrt{2d_{cctrous}^2} = \sqrt{2 \times 280^2} = 396 \text{ nm.}$$

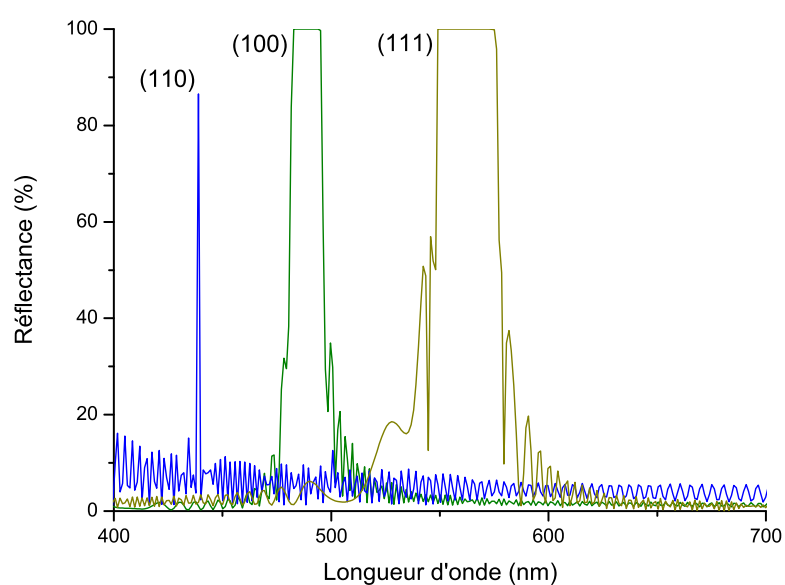


FIGURE 9.9 – Spectres de réflectance simulés pour trois faces différentes de la structure opale inverse cfc reconnue chez le papillon étudié. Ces simulations sont calculées dans le cas d'une incidence normale. La face (111) réfléchit une large bande centrée sur 560 nm, (100) une bande centrée sur 490 nm et (110) un très fin pic vers 440 nm.

où $d_{cctrous}$ est la distance centre-à-centre des trous observés sur les images de microscopie électronique.

On peut assimiler cette structure, en première approximation, à une multicouche plane dont la période est donnée par $a = \frac{p}{\sqrt{3}}$. Avec un indice de réfraction moyen de $\bar{n} = 1.26$ obtenu sur base des informations tirées des images de microscopie électronique (voir méthode de détermination à la section 1.2, p. 16), on obtient, à partir de l'équation (1.2), la longueur d'onde dominante en réflexion :

$$\lambda = 2a\bar{n} = 2 \times 228 \times 1.26 = 575 \text{ nm.}$$

Cette valeur est à comparer avec la valeur obtenue dans le cas de la modélisation, soit 560 nm. Ces longueurs d'onde correspondent respectivement aux couleurs jaune verdâtre et jaune vert (voir diagramme de chromaticité de la CIE, fig. 2.4, p. 26) du spectre visible. Cette orientation produit donc les taches de couleur jaune observées sur la face ventrale des ailes du *Cyanohprys remus*, visibles sur la figure 9.4.

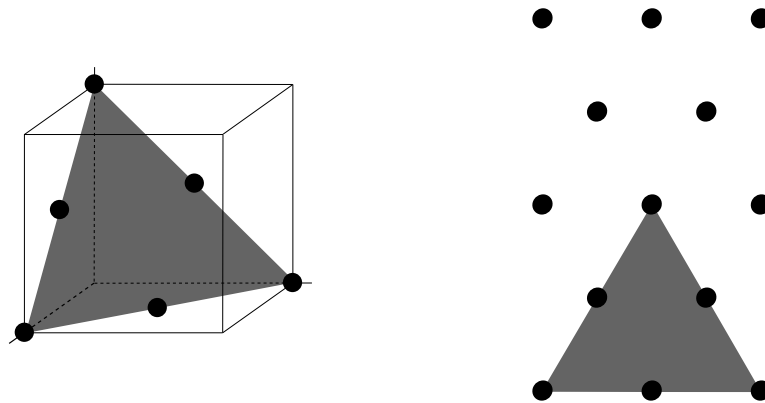


FIGURE 9.10 – Sur la figure de gauche ont uniquement été repris les éléments de la structure cfc qui se situent aux sommets et selon les arêtes du triangle dessiné dans le cube. Ce triangle représente la maille élémentaire du réseau lorsque le cube est observé selon l'une de ses diagonales, soit la direction (111). La différence entre éléments visibles (noir) et cachés (gris) n'a pas été reprise pour cette figure car elle n'est ici d'aucune utilité. La figure de droite montre le réseau tel qu'il apparaît selon le même axe d'observation du cube.

La direction (100) (Fig. 9.11) peut elle aussi être assimilée à une multicouche,

de périodicité $a = \frac{p}{2}$, ce qui donne une longueur d'onde de :

$$\lambda = 2 \times 198 \times 1.26 = 498 \text{ nm.}$$

Dans le cas de la modélisation, le pic est centré sur une longueur d'onde de 490 nm. Ces valeurs correspondent au vert bleuté [CIE] dans les deux cas, soit une couleur associée à celle dominante des taches de l'image de droite de la figure 9.5.

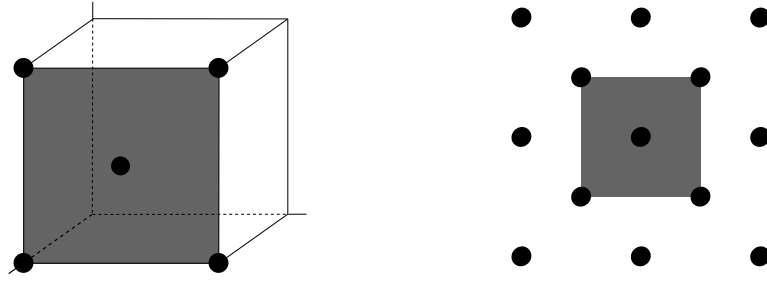


FIGURE 9.11 – Sur la figure de gauche ont uniquement été repris les éléments de la structure cfc qui se situent aux sommets et au centre de la face avant du cube. Ce carré représente la maille élémentaire du réseau lorsque le cube est observé de face, soit la direction (100). La figure de droite montre le réseau tel qu'il apparaît selon le même axe d'observation du cube.

La direction (110) (Fig. 9.12) peut, tout comme les deux autres, être assimilée à une multicouche, cette fois de période $a = \frac{\sqrt{2}}{3}p$. On obtient alors une longueur d'onde de :

$$\lambda = 2 \times 186 \times 1.26 = 469 \text{ nm.}$$

La modélisation, elle, indique un pic bien moins intense que les deux précédents, et situé plutôt vers 440 nm. Bien que l'accord ne soit pas parfait, ces deux pics correspondent à une coloration bleue (bleu et bleu violacé pour les deux longueurs d'onde, respectivement [CIE]). Cette orientation peut donc être acceptée comme à l'origine des taches bleues observées sur la figure 9.4.

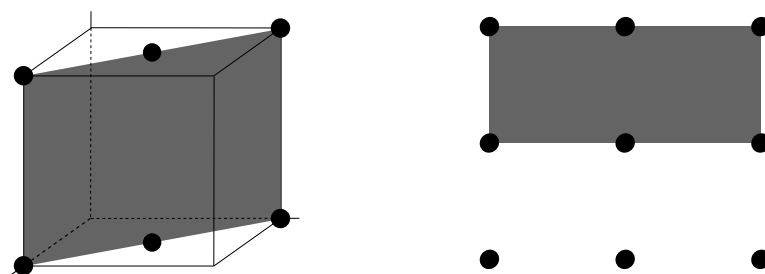


FIGURE 9.12 – Sur la figure de gauche ont uniquement été repris les éléments de la structure cfc qui se situent aux sommets et sur les arêtes du rectangle dessiné dans le cube. Ce rectangle représente la maille élémentaire du réseau lorsque le cube est observé selon l'une de ses arêtes, soit la direction (110). La figure de droite montre le réseau tel qu'il apparaît selon le même axe d'observation du cube.

9.4 Conclusion

Le papillon brésilien *Cyanophrys remus* présente un cas intéressant de mélange de couleurs conduisant à une coloration cryptique verte. Les écailles de la face ventrale des ailes contiennent en effet des grains agissant comme des cristaux photoniques, qui prennent essentiellement trois orientations produisant trois couleurs différentes. Ces grains forment une structure cubique à faces centrées. L'orientation (111) de ces cristaux sélectionne une réflectance jaune verdâtre, l'orientation (100) une réflectance vert bleuté, alors que l'orientation (110) produit une coloration bleue. Le mélange de ces trois couleurs, dues à une distribution de grains dont les orientations sont aléatoires, donne lieu à une diffusion incohérente, à l'origine de l'impression de vert mat produite par les écailles.

L'importance de ce travail réside dans le fait qu'il démontre qu'une couleur ordinaire, diffusive et non iridescente, peut être créée par interférences lumineuses. Ceci ouvre la voie à un nouveau mécanisme de coloration dont les résultats sont comparables à ceux des mécanismes pigmentaires. En effet, ce type de coloration pourrait permettre, pour autant que les matériaux utilisés soient naturels (la chitine dans le cas du papillon étudié), d'éviter l'utilisation de colorants contenant des métaux lourds, toxiques pour l'environnement.

Une autre application serait l'utilisation de tels cristaux photoniques en tant qu'éléments d'une palette RGB (écrans, livres électroniques, ...). Tout comme dans les oeuvres des néo-impressionnistes, la combinaison de taches de couleurs

distinctes permet de produire une impression de coloration uniforme. L'idée serait ici d'utiliser des grains à l'orientation spécifique, à l'image de ceux observés chez le papillon, pour produire les pixels de couleurs nécessaires.

Chapitre 10

Principe de l'approche multi-échelle par *ray-tracing*

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'idée de l'approche multi-échelle est de combiner deux méthodes qui traitent des phénomènes à des échelles différentes. Le traitement multi-échelle permet de coupler la réflexion (ou transmission) cohérente à la diffusion incohérente. Ainsi, la génération de rayons lumineux, par une technique de type Monte-Carlo, est liée à l'optique géométrique. Il s'agit ici de déterminer la trajectoire parcourue par ces rayons, ainsi que les intensités réfléchies, absorbées et transmises. L'échelle, ici, est plus grande que la longueur d'onde de la lumière incidente. Lors de la rencontre de chaque rayon avec le modèle inspiré de la structure naturelle étudiée, nous appliquons la méthode des matrices de transfert, que nous avons déjà rencontrée dans la première partie de cette rédaction. Nous renvoyons le lecteur à l'annexe A pour de plus amples développements à ce sujet dans le cas unidimensionnel, aux références [90–92] dans le cas tridimensionnel. A cette échelle, cette fois inférieure à la longueur d'onde des faisceaux incidents, les équations de Maxwell peuvent être utilisées pour déterminer les directions et les intensités diffusées. A ce stade, l'une de ces directions est choisie aléatoirement avec une probabilité proportionnelle à l'intensité calculée pour continuer le processus d'illumination. Nous avons donc bien affaire à un traitement à deux échelles distinctes.

10.1 Approche multi-échelle de la diffusion due à une surface iridescente

Chez la plupart des espèces étudiées, la structure à l'origine de la coloration peut être vue en première approximation comme une multicouche. C'est pourquoi nous allons développer dans ce chapitre l'approche multi-échelle de la diffusion provoquée par une telle structure. Nous aurons alors en notre possession un code de calcul de *ray-tracing* combinant la méthode des matrices de transfert ainsi que celle de Monte-Carlo. Notons qu'il reste possible de généraliser ensuite ce code à des structures ne s'assimilant pas à des multicouches, tout en gardant le traitement de type Monte-Carlo qui reste une méthode générale.

Pour un nombre suffisant de couches (une vingtaine), la multicouche peut être décrite comme un cristal photonique infini unidimensionnel [53]. L'apparition de bandes interdites photoniques mène à une réflexion totale dans une certaine gamme de longueurs d'onde, ainsi qu'au phénomène d'iridescence. La disposition particulière de la multicouche (par exemple courbée dans le cas de la punaise *Calidea panaethiopica*) provoque, en plus des réflexions multiples des faisceaux incidents, un mélange incohérent des différentes longueurs d'onde. Le contenu spectral de la lumière diffusée est facilement accessible conceptuellement, puisque la propagation de la lumière dans des matériaux structurés est connue depuis l'établissement des équations de Maxwell pour la diffraction à une échelle inférieure à celle de la longueur d'onde, et par l'optique géométrique pour la diffusion à plus grande échelle. La difficulté réside dans la combinaison en un seul système de ces deux traitements à des échelles différentes.

Nous allons décrire ci-après le formalisme du code permettant de coupler la réflexion cohérente à la diffusion incohérente due à la structure à grande échelle supportant la multicouche. La modélisation consiste dans un premier temps à définir les objets utilisés dans le code. En effet, cette méthode nous a paru la plus adéquate pour réaliser le code de calcul. Ensuite, nous décrirons la méthode de *ray-tracing* utilisée pour décrire la propagation de la lumière depuis la source jusqu'au détecteur, avec interaction ou non avec la structure analysée.

10.1.1 Définition des objets

Quatre objets élémentaires sont utilisés dans le code : le *rayon lumineux*, l'*élément surface*, l'*élément source* et l'*élément détecteur*.

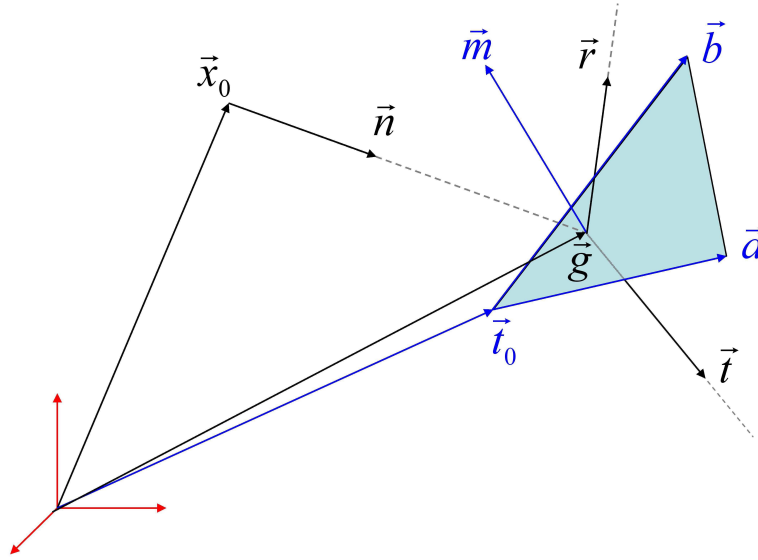


FIGURE 10.1 – Schéma représentant la procédure du *ray-tracing*. Le rayon d'origine \vec{x}_0 et de direction de propagation \vec{n} rencontre l'élément surface défini par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} , au point de contact \vec{g} . Il est alors remplacé par les rayons réfléchis et transmis, dont les directions de propagation sont respectivement \vec{r} et \vec{t} .

Le *rayon lumineux* (Fig. 10.1) est un objet qui possède une origine \vec{x}_0 , ainsi qu'une direction de propagation \vec{n} , vecteur normalisé. Il comporte aussi un troisième vecteur \vec{p} , également normalisé, lié à la polarisation linéaire, et forcé à être perpendiculaire à la direction de propagation (non représenté sur le schéma). Enfin, sont également associés à ce premier objet, une longueur d'onde spécifique λ et une intensité i_0 .

L'*élément surface* (Fig. 10.1) est un triangle défini par les deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} , chacun de ces vecteurs ayant pour origine le point \vec{t}_o . Conceptuellement, cette surface possède une face interne et une face externe. Le vecteur normalisé \vec{m} , perpendiculaire aux vecteurs \vec{a} et \vec{b} , indique la direction de l'extérieur. A cet élément de surface sont ajoutés les paramètres liés à la multicouche : n_l indique le nombre de couches, d_i ($i = 1, \dots, n_l$) sont les épaisseurs des couches, ε_i ($i = 1, \dots, n_l$) sont cette fois les constantes diélectriques respectives des couches.

L'*élément source* est également un triangle, avec les mêmes paramètres géométriques \vec{a} , \vec{b} , \vec{t}_0 et \vec{m} . Aucune multicouche ne lui est associée, au contraire de l'*élément surface*. Par contre, un nouveau vecteur, \vec{f} , est défini. Ce vecteur indique la direction de propagation du faisceau. La polarisation est également prise en compte, par le biais de deux vecteurs orthogonaux entre eux et à la direction de propagation. A chaque rayon émis par la source est attribué un vecteur de polarisation, combinaison linéaire aléatoire de ces deux vecteurs. Toutes les polarisations possibles peuvent donc être prises en compte. Ainsi, pour une polarisation linéaire, l'un des vecteurs est mis à zéro. Dans le cas d'une lumière non polarisée, chaque vecteur possède une norme identique.

Le dernier objet, l'*élément détecteur*, est encore un triangle, toujours décrit par les paramètres \vec{a} , \vec{b} , \vec{t}_0 et \vec{m} . Cet objet a la particularité de comporter un dispositif multicanal formé d'un ensemble de n_λ intensités, initialement nulles, qui couvre une gamme de longueur d'ondes allant de λ_{min} à λ_{max} . Quand l'*élément détecteur* est heurté par un rayon, ce dernier est supprimé et son intensité est ajoutée au canal adéquat, lié à la longueur d'onde spécifique du rayon. La même procédure est appliquée à la polarisation de chaque rayon, permettant de détecter la polarisation selon la loi de Malus¹.

10.1.2 Ray-tracing

Les objets ayant été définis, il nous reste à expliquer le processus de *ray-tracing*. Dans un premier temps, la structure à analyser est découpée en triangles, qui forment les *éléments surface*. Pareillement, la source de lumière et les détecteurs sont définis par un ensemble de triangles, soit les *éléments source* et *détecteur* respectivement. Une liste de rayons, initialement vide, est préparée. Puis, un premier rayon est lancé, émis d'un point aléatoire dans un *élément source* également choisi aléatoirement. Ce premier rayon est stocké dans la liste des rayons. Il possède ses propres caractéristiques. Son intensité, ainsi que sa polarisation, ont été déterminées au préalable, au plus proche des conditions expérimentales. Le

1. La loi de Malus porte sur la quantité d'intensité lumineuse transmise par un polariseur parfait (aucune absorption de lumière). Si l'on suppose que le polariseur est placé à un angle θ par rapport à son axe de polarisation, et que ce polariseur est éclairé par une lumière d'intensité I_0 , l'intensité transmise est donnée par $I = I_0 \cos^2 \theta$, loi établie par Étienne Louis Malus.

rayon est envoyé dans une direction qui est celle du focus de la source. Une fois ces étapes franchies, le processus de *ray-tracing* est lancé.

Ce module examine le rayon au sommet de la liste des rayons mentionnée précédemment. Il analyse alors si ce rayon ne rencontre rien (il est alors supprimé) ou heurte un obstacle. Cet obstacle, qui peut être soit un *élément surface*, soit un *élément détecteur*, est de toute façon un triangle. Déterminer si un rayon rencontre la surface d'un triangle requiert de trouver le point de contact $\vec{g} = \vec{x}_0 + t\vec{n}$ qui concorde avec un point dans le plan du triangle $\vec{p} = \vec{t}_0 + u\vec{a} + v\vec{b}$. Il faut donc résoudre le système des trois équations linéaires $u\vec{a} + v\vec{b} - t\vec{n} = \vec{x}_0 - \vec{t}_0$ à trois inconnues u , v et t . Pour qu'il y ait contact, il faut respecter les quatre conditions suivantes :

$$0 \leq u < 1$$

$$0 \leq v < 1$$

$$u + v < 1$$

$$t \geq 0.$$

Ces quatre équations garantissent que le point est bien situé à l'intérieur du plan du triangle.

S'il entre en contact avec un triangle, il détermine de quel type est cet élément : un *élément surface* ou un *élément détecteur*. Dans le premier cas, le rayon est remplacé, dans la liste, par les rayons réfléchis et transmis, avec leurs intensités et polarisations propres. Nous allons revenir à cette étape ci-après. Il est à noter qu'à ce stade, si l'intensité du rayon, quel qu'il soit, est en-deçà d'un niveau prédéterminé, le rayon est supprimé de la liste. Dans le second cas, le rayon est supprimé de la liste, son intensité et sa polarisation stockées dans le canal adéquat. Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de rayons dans la liste. Un nouveau rayon est alors lancé depuis la source, et tout le processus est redémarré, construisant ainsi le spectre de réflectance simulé. Typiquement, un million de rayons sont ainsi lancés, afin d'obtenir un rapport signal sur bruit de qualité.

10.1.3 Détermination des paramètres des rayons réfléchi et transmis

Dans le cas où un rayon $[\vec{x}_0, \vec{n}]$ intercepte un *élément surface* $[\vec{t}_0, \vec{a}, \vec{b}, \vec{m}]$ au point de contact \vec{g} , ce rayon doit être remplacé par ses successeurs réfléchi et transmis.

Le rayon réfléchi (Fig. 10.1) est défini par $[\vec{g}, \vec{r}]$, où le point de contact \vec{g} est défini comme son origine, et où

$$\vec{r} = \vec{n} - 2(\vec{n} \cdot \vec{m})\vec{m}$$

avec \vec{n} et \vec{m} des vecteurs normalisés. Notons que le vecteur informant sur la direction de propagation, \vec{r} , doit être normalisé après évaluation.

L'origine du rayon transmis $[\vec{g}, \vec{t}]$ est également définie au point de contact \vec{g} . Concernant la direction de propagation, il faut ici tenir compte du phénomène de réfraction. La direction de propagation est donnée par la relation suivante :

$$\vec{t} = \cos \theta_{out} \vec{n} + \sin \theta_{out} \vec{u}$$

où \vec{u} définit le plan d'incidence :

$$\vec{u} = \frac{\vec{n} - (\vec{n} \cdot \vec{m})\vec{m}}{|\vec{n} - (\vec{n} \cdot \vec{m})\vec{m}|}.$$

Il reste à déterminer les expressions $\sin \theta_{out}$ et $\cos \theta_{out}$. L'angle d'incidence θ_{in} est donné par la relation :

$$\sin \theta_{in} = |\vec{n} \times \vec{m}|$$

et dès lors, conformément à la loi de Snell, le rayon transmis émerge à un angle θ_{out} tel que la relation suivante soit respectée :

$$\sin \theta_{out} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}}} \sin \theta_{in}.$$

De façon similaire, on trouve :

$$\cos \theta_{in} = \vec{n} \cdot \vec{m}$$

et :

$$\cos \theta_{out} = \text{sign}[\cos \theta_{in}] \sqrt{1 - \sin^2 \theta_{out}}.$$

Notons que si cette dernière relation mène à un nombre imaginaire, alors il y a réflexion totale, il n'est donc plus nécessaire de calculer la direction de propagation du rayon transmis puisqu'il n'existe pas.

Dans les expressions précédentes, ε_{in} et ε_{out} sont, respectivement, les constantes diélectriques des milieux incident et émergent. Leurs valeurs sont stockées dans l'objet *élément surface*.

10.2 Quelques considérations sur le traitement multi-échelle

Un des avantages du traitement multi-échelle est, comme son nom l'indique, de pouvoir rendre compte des propriétés optiques de structures présentant des niveaux de complexité hiérarchisés. Dans notre cas, il s'agit de mêler l'optique géométrique avec l'optique à plus petite échelle que la longueur d'onde. La combinaison du traitement de type Monte-Carlo en ce qui concerne le lancement de rayon, du *ray-tracing* pour ce qui est de la trajectoire des rayons et de la méthode des matrices de transfert pour déterminer les intensités réfléchies et transmises lors d'un contact entre un rayon et la structure modélisée, permet de générer la réponse spectrale. Cette dernière peut alors être comparée aux spectres expérimentaux obtenus avec le spectrophotomètre. De cette comparaison, on peut déterminer si la structure supposée est bien à l'origine du phénomène visuel observé chez le spécimen étudié. Par la suite, on peut également tester le même modèle, avec des matériaux possédant des indices de réfraction différents. L'idée, ici, est d'envisager la reproductibilité des caractéristiques observées pour un objet *bioinspiré*, c'est-à-dire une reproduction de la structure étudiée en considérant les possibilités techniques industrielles. Ainsi, avant même d'entamer la réalisation d'un prototype, le code de calcul permet d'établir si le modèle envisagé est susceptible ou non de reproduire l'aspect visuel du dispositif naturel.

Le fait que le traitement multi-échelle intervienne sur des niveaux différents permet de compartimenter le code en fonction des échelles qui entrent en jeu.

Ceci présente l'avantage de permettre de reprendre ces différents blocs indépendamment les uns des autres. Ainsi, pour analyser un autre type de structure, il ne suffit de ne modifier que le module servant à définir la structure étudiée, sans modifier le reste du code. On ne s'étonnera pas, dès lors, de pouvoir étudier des structures très différentes les unes des autres, tout en utilisant le même code de calcul, à ceci près que le module lié aux paramètres de la structure sera adapté à chacune des espèces étudiées.

Un autre avantage, spécifique au traitement multi-échelle, est de pouvoir lancer le code en parallèle sur plusieurs processeurs. En effet, chaque rayon lancé depuis la source génère un calcul indépendant de celui réalisé pour chacun des autres rayons lancés. Chaque unité de calcul peut donc s'occuper du calcul du lancer d'un rayon, à savoir déterminer les trajectoires et intensités des multiples rayons réfléchis et transmis. Cette approche permet de diminuer fortement le temps de calcul, puisque plusieurs processeurs peuvent travailler en parallèle.

Chapitre 11

Calidea panaethiopica

La punaise *Calidea panaethiopica* (Fig. 11.1) [104] appartient à l'ordre des hémiptères, regroupant des insectes caractérisés par leurs deux paires d'ailes dont l'une, en partie cornée, est transformée en hémélytre¹. Contrairement aux coléoptères, la carapace dure est dans ce cas-ci d'un seul tenant, et non divisée en deux. Lorsque l'insecte vole, cet hémélytre est légèrement relevé, permettant aux ailes membraneuses de se déplier latéralement pour assurer le vol. Chez la punaise étudiée, il présente une coloration iridescente, variant du jaune au bleu en passant par le vert. Comme nous le verrons par la suite, l'origine de cette coloration est à rechercher du côté des couleurs structurales, qui plus est impliquant des traitements à deux échelles distinctes.

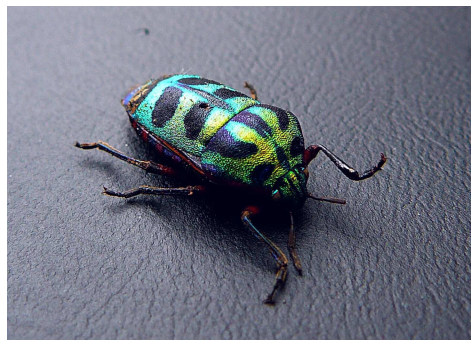


FIGURE 11.1 – *Calidea panaethiopica*.

1. Un hémélytre (ou hémélytre) est l'aile supérieure des punaises, formée d'une base coriace et d'une extrémité membraneuse.

Les spécimens étudiés proviennent du Burkina Faso, où ils étaient stockés depuis plusieurs années au Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST, Burkina Faso). Notons que cette longue période n'a pas eu de conséquence sur la coloration des insectes, indice supplémentaire d'une coloration structurale. En effet, les colorations de type pigmentaire sont sensibles aux ultraviolets, et rapidement détériorées par ceux-ci.

Cet insecte est phytophage, c'est-à-dire que son régime alimentaire est constitué de végétaux. Comme on peut le voir sur la figure 11.1, il présente, tant au niveau du thorax et du prothorax que de la tête, une coloration iridescente mêlant du vert, du jaune et du bleu, ainsi que des taches de couleur noire. La raison d'une telle coloration est sans doute liée à la reconnaissance intraspécifique, permettant aux individus de sexes différents d'une même espèce de se reconnaître entre eux.

L'analyse de l'hémiélytre des spécimens étudiés à l'aide d'un microscope optique fournit des résultats intéressants. En effet, comme on peut le voir sur les images de la figure 11.2, la cuticule de l'insecte n'est pas lisse, mais recouverte de petits trous hémisphériques. Ces cavités présentent deux couleurs distinctes, à savoir un point central de couleur jaune, entouré d'un disque de couleur turquoise. Entre ces cavités, la surface très brillante de l'hémiélytre est de couleur jaune.

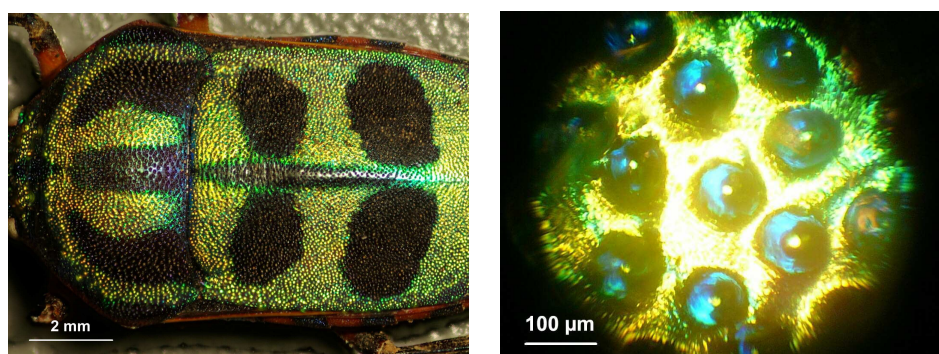


FIGURE 11.2 – Vues obtenues à l'aide d'un microscope optique de l'hémiélytre de la punaise *Calidea panaethiopica*. L'image de gauche montre que l'hémiélytre est loin d'être lisse, et présente au contraire des petits trous hémisphériques sur toute sa surface, y compris les zones noires. L'image de droite montre quelques-unes de ces cavités. On constate un point jaune central, entouré d'un disque vert bleu. La surface entourant ces cavités est d'un jaune brillant.

11.1 Analyse spectrale

Tout comme pour les insectes étudiés précédemment, un morceau de l'hémi-élytre a été prélevé afin d'effectuer des mesures à l'aide du spectrophotomètre Avantes. Seule est reportée ici la mesure spéculaire réalisée pour un angle de 15° , les autres mesures n'apportant pas plus d'information à ce stade.

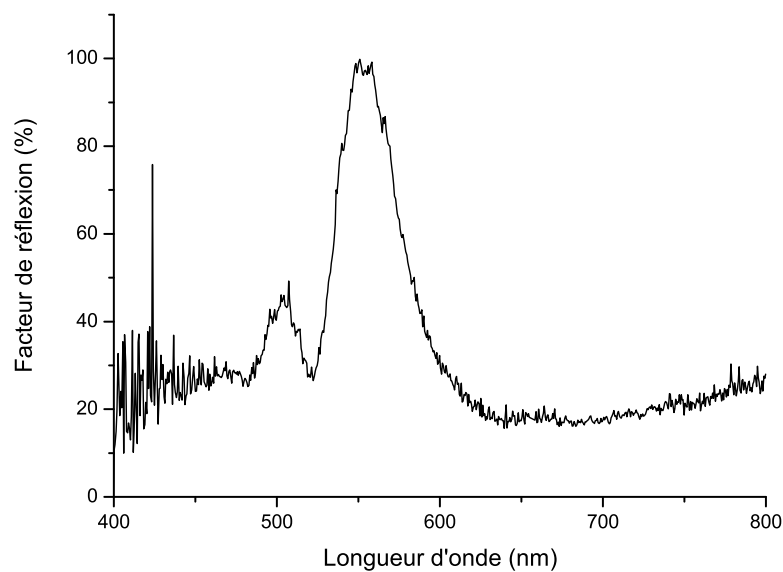


FIGURE 11.3 – Spectre de réflectance de l'échantillon prélevé sur la punaise *Calidea panaethiopica*, mesuré selon un angle de 15° . On observe la présence d'un pic principal vers 560 nm, ainsi que d'un pic secondaire vers 500 nm. Le premier se situe dans la zone du spectre visible humain correspondant à un jaune verdâtre, le second à la limite entre le bleu et le vert.

Le spectre de réflectance de la figure 11.3 montre un pic principal vers 560 nm, soit une couleur qualifiée de jaune verdâtre par la Commission Internationale de l'Eclairage (voir diagramme de chromaticité de la CIE, fig. 2.4, p. 26). Un second pic, moins intense, est également visible vers 500 nm, soit un vert bleuté, toujours selon la CIE. La coloration de l'insecte est en fait due à la contribution de ces deux pics.

11.2 Analyse morphologique

L'analyse de l'hémiélytre avec un microscope optique a montré l'existence de cavités hémisphériques, jaunes en leur centre, et bleues sur le pourtour. L'analyse microscopique électronique, cette fois, va nous permettre de déterminer l'origine possible de cette coloration, ce qui sera confirmé, ensuite, par la modélisation de la structure observée.

Un morceau d'hémiélytre a été prélevé et monté sur un porte-échantillon destiné au microscope électronique. Contrairement aux cas précédents, la métallisation de l'échantillon n'a pas été réalisée. Nous avons dès lors utilisé le mode *gentle beam*®^{JEOL 2} du microscope électronique à balayage en effet de champ, afin d'éviter des effets d'accumulation de charges. Ce mode est particulièrement indiqué dans le cas de matériaux non conducteurs.

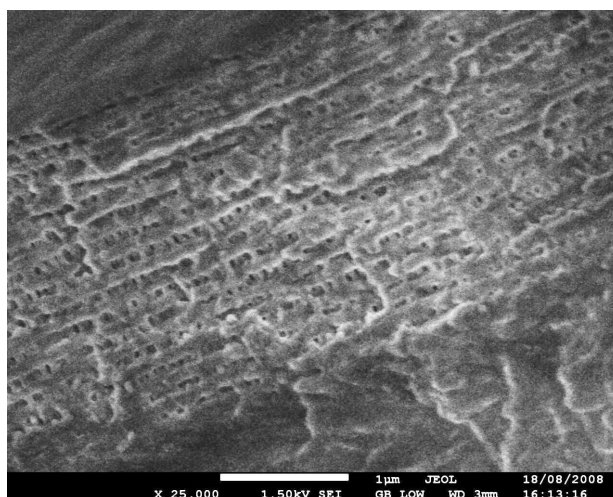


FIGURE 11.4 – Image SEM de l'hémiélytre de la punaise *Calidea panaethiopica*. La structure observée est une multicouche formée d'une quinzaine de bi-couches. Chaque bi-couche est constituée d'une couche homogène de chitine, et d'une couche mixte composée de chitine et de zones vides.

La figure 11.4 montre l'une des images obtenues avec le microscope à effet de champ. On distingue la présence d'une multicouche. Cette dernière comprend

2. Le mode *gentle beam*®^{JEOL} est une spécificité du microscope JEOL7500. Il permet d'appliquer un potentiel au porte-échantillon. Ceci permet aux électrons et ions produits sous le faisceau d'électrons de s'évacuer, plutôt que de créer un courant localisé. Cet effet de charge se traduit par une instabilité de l'échantillon sous le faisceau.

approximativement 30 couches alternées. Le premier type de couche est constitué uniquement de chitine. Le second est, quant à lui, formé de chitine et de zones vides. Les deux couches ont une épaisseur d'environ 95 nm, amenant dès lors la périodicité de la multicouche à 190 nm. Pour ce qui est de la couche mixte, la corrugation latérale, formée par l'alternance de bâtonnets de chitine et de zones vides, a une période de 85 nm, trop faible pour intervenir dans une diffraction de la lumière incidente. On retrouve donc une structure de multicouche relativement classique, fréquemment rencontrée chez les insectes iridescents. On peut assimiler cette multicouche à un matériau homogène d'indice de réfraction $\bar{n} = 1.48$, calculé selon la méthode décrite à la section 1.2 (p. 16) sur base des paramètres obtenus à l'aide des images de microscopie électronique (épaisseur des couches : 95 nm, indices des couches homogène (1.56) et mixte (1.4)). On peut dès lors estimer, en utilisant la formule (1.1), la longueur d'onde dominante réfléchie (cfr section 1.1) :

$$\lambda = \frac{2a\sqrt{\bar{n}^2 - \sin^2 \theta}}{m} = 2 \times 190 \sqrt{1.48^2 - \sin^2 15} = 554 \text{ nm avec } m = 1.$$

Cette valeur est à comparer au pic principal observé sur le spectre de la figure 11.3. L'accord entre cette valeur, obtenue à partir des paramètres de la multicouche déduits des observations au microscope électronique, et la valeur expérimentale de 560 nm est très bon. Et ce, en dépit de la simplicité du modèle utilisé, pour lequel nous avons considéré la multicouche comme un milieu homogène d'indice équivalent. La multicouche est donc bien à l'origine de la couleur jaune verdâtre observée à l'oeil nu.

Il nous reste à expliquer le pic secondaire. Souvenons-nous que la surface de l'hémiélytre présente des cavités hémisphériques. Dès lors, la multicouche observée au microscope électronique est courbée sur les abords de ces cavités. Si l'on utilise la formule (1.1) cette fois, et pour un angle φ de 37.5° (cette valeur correspond à un angle d'incidence θ de 15° par rapport à la normale à la surface de l'hémiélytre, en tenant compte de la courbure de la cavité), la longueur d'onde dominante en réflexion devient :

$$\lambda = \frac{2a\sqrt{\bar{n}^2 - \sin^2 \varphi}}{m} = 2 \times 190 \sqrt{1.48^2 - \sin^2 37.5} = 512 \text{ nm avec } m = 1.$$

Cette valeur n'est pas très éloignée de celle trouvée expérimentalement (Fig. 11.3). En raison de l'imprécision concernant la valeur de l'angle d'incidence, l'accord entre ces deux valeurs peut être considéré comme correct.

L'interprétation de l'origine de la coloration est la suivante : les rayons incidents, selon le point heurté, sont réfléchis différemment. Dans le cas où le rayon rencontre une zone située entre deux cavités hémisphériques, la multicouche est plane, et la couleur observée, à incidence normale, est jaune. Si par contre, le rayon heurte une cavité, deux cas peuvent se présenter (Fig. 11.5). Soit le rayon heurte le centre d'une cavité et, à nouveau, la multicouche peut être considérée comme plane, ou très faiblement courbée, et le rayon réfléchi est jaune. Soit le rayon vient frapper le bord de la cavité, il est alors réfléchi une première fois vers le côté opposé, puis réfléchi une seconde fois vers l'extérieur. La couleur du rayon réfléchi n'est plus jaune, mais bleue, et moins intense, du fait des deux réflexions. Ceci explique pourquoi le pic secondaire est d'intensité plus faible que le pic principal.

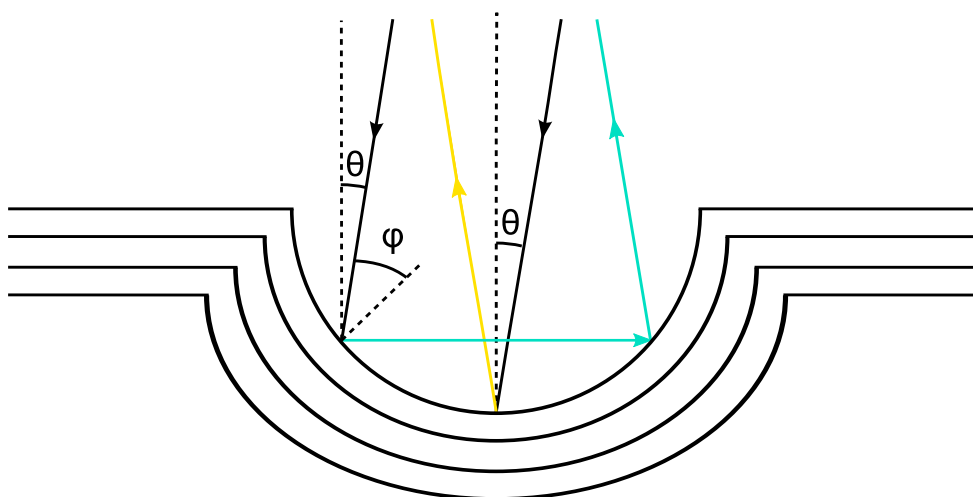


FIGURE 11.5 – Représentation schématique d'une cavité hémisphérique semblable à celles trouvées sur l'hémiélytre de la punaise *Calidea panaethiopica*. Si l'on suppose que la multicouche (non représentée à l'échelle sur ce schéma) est courbée, alors les rayons incidents sont soit réfléchis une seule fois, produisant le point jaune central, soit réfléchis deux fois, produisant alors le halo turquoise.

11.3 Modélisation

Afin de modéliser la structure observée sur l'hémiélytre de la punaise *Calidea panaethiopica*, nous avons utilisé le programme de *ray-tracing* décrit au chapitre précédent. Ainsi, des millions de rayons sont tirés d'une source placée à -15° par rapport à la normale au plan de la structure modélisée, et analysés par un détecteur placé spéculairement, soit à 15° par rapport à cette même normale. Le dispositif virtuel est donc identique à celui utilisé expérimentalement. Il reste maintenant à modéliser la structure à analyser en combinant la multicouche et les cavités hémisphériques. Ce sont deux caractéristiques liées à deux échelles différentes : la multicouche est de dimension proche de la longueur d'onde des faisceaux incidents, au contraire de la courbure, qui est bien plus grande.

La figure 11.6 montre la modélisation d'une cavité hémisphérique à l'aide de triangles. Elle correspond également à une période du réseau construit pour modéliser la surface de la cuticule de la punaise. En effet, l'intérêt est de réaliser une cavité hémisphérique sur base des paramètres observés chez l'insecte, puis de la reproduire un grand nombre de fois afin de modéliser au mieux la surface de l'hémiélytre de la punaise étudiée. Dans le cas du *Calidea panaethiopica*, le paramètre du réseau a vaut $133\ \mu\text{m}$ (soit la distance observée au microscope optique entre deux cavités hémisphériques (Fig. 11.2)), avec un rayon r pour la cavité de $44\ \mu\text{m}$.

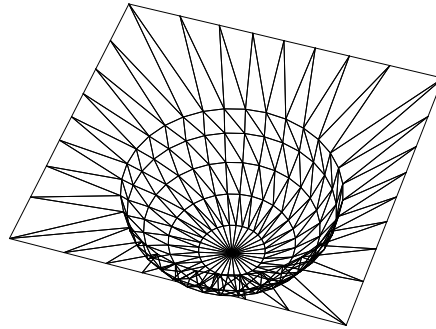


FIGURE 11.6 – Modélisation d'une cavité hémisphérique selon la méthode de triangulation. Ce modèle correspond à une période du réseau construit pour modéliser la surface de l'hémiélytre de la punaise *Calidea panaethiopica*.

Dès qu'un rayon entre en contact avec la surface modélisée, les équations de Maxwell sont résolues localement pour une multicouche dont les paramètres sont

obtenus sur base des observations faites au microscope électronique à balayage, en utilisant la méthode des matrices de transfert (Annexe A, p. 165). Ainsi, la multicouche modélisée est formée de l'alternance de deux types de couches, chacune de 95 nm d'épaisseur, d'indices de réfraction de 1.56 et 1.4, conformément à la multicouche observée chez la punaise.

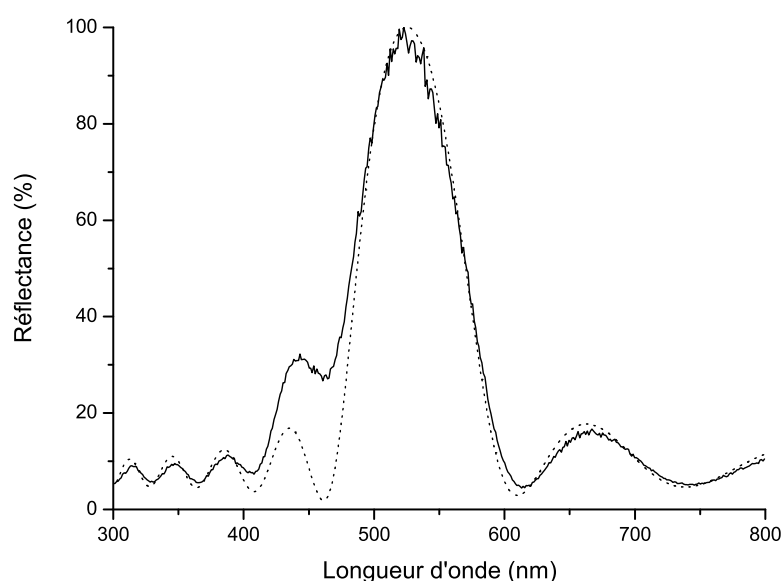


FIGURE 11.7 – (trait continu) Spectre de réflectance théorique basé sur le modèle de la figure 11.6, inspiré de la punaise étudiée. Les conditions de mesure sont identiques aux conditions expérimentales (Fig. 11.3), soit une mesure à 15° en configuration spéculaire. (trait pointillé) Spectre de réflectance théorique dans le cas d'une multicouche identique à celle utilisée pour le premier spectre, mais sans cavités (modélisation d'une surface plane).

La figure 11.7 (trait continu) montre le résultat obtenu sur base de cette modélisation. Ce spectre théorique est à comparer avec le spectre expérimental de la figure 11.3. Le pic principal, vers 530 nm, est situé dans la même gamme spectrale que le pic du spectre expérimental, un vert jaunâtre (voir diagramme de chromaticité de la CIE, Fig. 2.4, p. 26). Ceci confirme que la multicouche observée à l'aide du microscope électronique à balayage est bien responsable de la couleur de la punaise. Le calcul donne également une seconde contribution, plus faible, vers 440 nm (couleur bleu violacée [CIE]). Quoique ce pic soit décalé

par rapport au pic secondaire du spectre expérimental, on constate qu'il présente, tout comme lui, une plus faible intensité. Les oscillations présentes dans le spectre théorique sont dues aux interférences dans l'ensemble de la multicouche. Elles n'apparaissent pas dans le spectre expérimental, en grande partie du fait que l'échantillon, contrairement à notre modèle, n'est pas parfait. Il présente en effet des irrégularités qui détruisent ces interférences se produisant dans l'épaisseur totale de la structure.

Sur la même figure 11.7, en trait pointillé cette fois, est calculé le spectre de réflectance d'une multicouche identique à celle modélisée précédemment, mais sans courbure cette fois. Dans le cas d'une multicouche plane, la contribution du pic secondaire est inexistante (les oscillations observées sur le spectre sont des résonances de Fabry-Pérot, dues aux interfaces de la multicouche). Les cavités hémisphériques, présentes à une échelle bien plus grande que la longueur d'onde des rayons incidents, influencent bien la coloration de la punaise, et sont ici à l'origine du halo turquoise observé.

11.4 Influence de la structure sur l'iridescence

Comme le montre le schéma de la figure 11.5, l'existence des cavités hémisphériques a pour effet de provoquer la double réflexion d'une partie des rayons incidents, soit ceux qui heurtent les bords incurvés de ces cavités. Une propriété intéressante en découle : l'iridescence est en effet inversée.

La relation entre l'angle d'incidence local φ et l'angle d'incidence global θ est donnée par l'équation suivante :

$$\varphi = \frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}.$$

La position du pic secondaire, lié à la double réflexion, peut se retrouver en adaptant la formule de la longueur d'onde dominante. Elle est donnée par la relation :

$$\lambda_{sec} = 2a\sqrt{\frac{2\bar{n}^2 - 1}{2}} + \frac{1}{2}\sin\theta.$$

Dès lors, si l'angle d'incidence θ augmente, la longueur d'onde de ce pic secondaire augmente elle aussi. La séquence d'apparition des couleurs est renversée

à mesure que l'angle d'incidence augmente. En effet, habituellement dans le cas d'une multicouche [52], le fait d'augmenter l'angle d'incidence a pour effet de provoquer un décalage vers le bleu de la réflectance, soit un décalage vers les plus petites longueurs d'onde.

Dans le cas de la punaise *Calidea panaethiopica*, si l'on augmente l'angle d'incidence, on devrait donc observer d'une part un décalage vers le bleu du pic principal, d'autre part un décalage vers le rouge, cette fois, du pic secondaire. Pour un angle de 15° , les positions de ces deux pics ont été calculées précédemment, et sont respectivement de 554 et 512 nm pour les pics principal et secondaire. Passons maintenant à un angle d'incidence de 45° . Pour ce qui est du pic principal, sa nouvelle position est donnée par l'équation (1.1) (pour $m = 1$) :

$$\lambda_{princ} = 2a\sqrt{\bar{n}^2 - \sin^2 \theta} = 2 \times 190\sqrt{1.48^2 - \sin^2 \theta} = 494 \text{ nm.}$$

Quant au pic secondaire, sa position est donnée par la relation que nous venons d'établir :

$$\lambda_{sec} = 2 \times 190\sqrt{\frac{2 \times 1.48^2 - 1}{2} + \frac{1}{2} \sin \theta} = 543 \text{ nm.}$$

En quelque sorte, les deux pics sont intervertis.

Voyons ce qu'il se passe expérimentalement. La figure 11.8 montre le spectre de réflectance de l'hémiélytre de la punaise *Calidea panaethiopica*, mesuré pour un angle d'incidence de 45° . On constate un pic vers 510 nm, avec une contribution du côté droit du pic, vers 575 nm. Ces deux valeurs sont à comparer à celles obtenues analytiquement. Bien que l'accord ne soit pas parfait, les prédictions théoriques sont confirmées par les observations expérimentales. En effet, si l'on compare ce spectre à celui de la figure 11.3, on constate que les pics principal et secondaire ont été intervertis, le pic principal subissant un décalage vers le bleu et le secondaire un décalage vers le rouge, conformément à ce qui avait été prédit. Les divergences entre les valeurs théoriques et expérimentales proviennent vraisemblablement du fait que la structure réelle est irrégulière (les cavités ne sont pas toutes parfaitement hémisphériques, ni espacées rigoureusement de la même distance), contrairement au modèle, d'une part et, d'autre part, à l'imprécision sur la mesure des angles d'incidence et de réflexion.

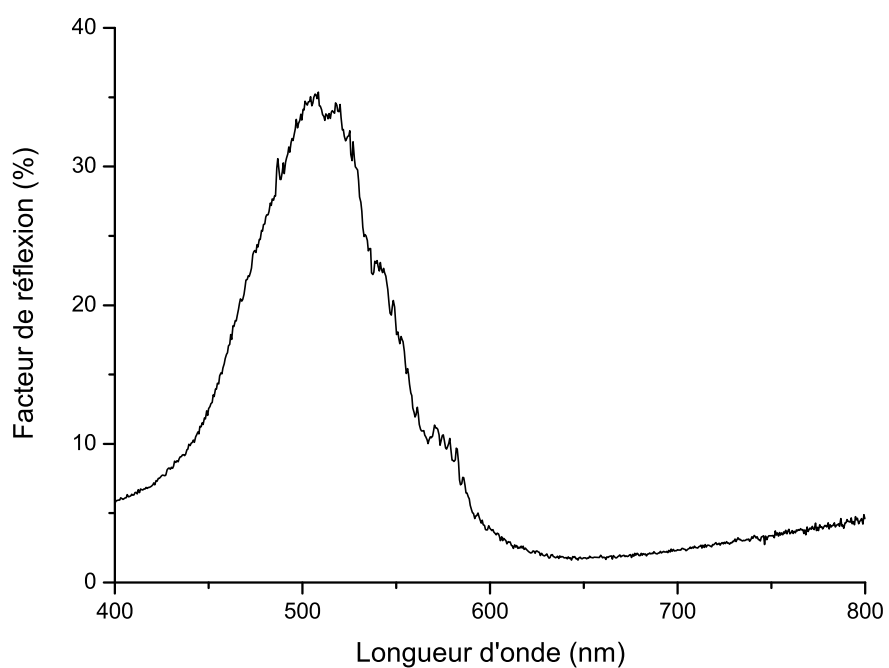


FIGURE 11.8 – Spectre de réflectance de l'échantillon prélevé sur la punaise *Calidea panaethiopica*, mesuré selon un angle de 45° . On observe un pic centré sur 510 nm environ. On note également la présence d'une contribution du côté droit du pic situé vers 575 nm.

11.5 Conclusion

La punaise *Calidea panaethiopica* présente, sur la surface de son hémélytre, des cavités hémisphériques d'une petite centaine de microns de diamètre. Cette structure, combinée à une multicouche à l'échelle de la longueur d'onde des rayons incidents, provoque, au-delà de la coloration jaune verdâtre due à la multicouche, un halo de couleur turquoise sur les bords des cavités. Ceci est dû au fait que les rayons heurtant les bords de ces cavités rencontrent une multicouche courbée, ce qui a pour effet de modifier la coloration perçue. Ces rayons, subissant une double réflexion, ont également la particularité de présenter une iridescence inversée, ce qui a été démontré tant numériquement qu'expérimentalement.

Il s'agit ici d'un phénomène colorant combinant des structures à deux échelles distinctes. D'une part, une multicouche à une échelle proche de la longueur d'onde des rayons incidents. D'autre part, une structuration de la surface à l'échelle de la centaine de microns. Le programme de *ray-tracing* a permis de modéliser l'interaction de la lumière avec cette structure multi-échelle, en adéquation avec les observations et résultats expérimentaux.

Chapitre 12

Calothyrsa margaritifera

Le longicorne¹ *Calothyrsa margaritifera* (Fig. 12.1) [105] appartient à la famille des *Cerambycidae*. Il présente un curieux dessin sur ses élytres, qui n'est pas sans rappeler les motifs artistiques de certaines oeuvres humaines (masques africains, art aborigène, ...). Les zones blanches des élytres ont la particularité d'être formées d'une sorte de fourrure. La figure 12.2 montre un grossissement d'une de ces zones blanches à l'aide d'un microscope optique. Ces poils blancs, qui sont en fait des écailles modifiées, parviennent à masquer tout à fait la coloration foncée de l'élytre sur lequel ils prennent racine. En effet, si l'on gratte une surface blanche, on retrouve, en dessous, la surface foncée de l'élytre.



FIGURE 12.1 – *Calothyrsa margaritifera*.

1. Les longicornes doivent leur nom à leurs longues antennes, dont la taille dépasse celle de leur corps.



FIGURE 12.2 – Image prise avec un microscope optique (grossissement $20\times$) d'une zone blanche d'un élytre du longicorne *Calothyrsa margaritifera*. On a ici analysé une zone abîmée, où quelques poils blancs manquent, ce qui permet d'observer la surface sur laquelle reposent les écailles modifiées. Cette sorte de fourrure, blanche, masque complètement l'élytre foncé situé juste en dessous.

La couleur blanche a été étudiée chez plusieurs insectes, qu'il s'agisse de co-léoptères [44] ou de lépidoptères [106,107]. Qu'en est-il de celle du longicorne *Calothyrsa margaritifera* ?

Sous l'action d'un champ électromagnétique, la matière réagit en rayonnant à son tour une onde électromagnétique. Dans le cas particulier où la matière se présente sous la forme d'une particule sphérique de dimension très petite par rapport à la longueur d'onde, elle va se comporter comme un dipôle [108]. Il s'agit de la diffusion Rayleigh. Si par contre, elle est beaucoup plus grande que la longueur d'onde incidente, on observe une forte diffusion dans la direction de propagation (*forward scattering*). C'est ce qui explique, entre autre, la couleur blanche des nuages. En effet, les gouttelettes d'eau formant ces nuages sont de l'ordre de quelques microns, soit des dimensions bien supérieures aux longueurs d'onde du spectre visible. Elles diffusent uniformément toutes les longueurs d'onde du spectre visible, provoquant la coloration blanche [109].

Dans le cas du longicorne, l'analyse des écailles modifiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage met à jour la présence de sphères d'une taille de l'ordre des longueurs d'onde incidentes. Il s'agit ici d'une diffusion de Mie [110], une diffusion homogène avec une prédominance naissante de la diffusion vers l'avant (*forward scattering*), soit un diagramme polaire de rayonnement plus intense dans la direction de propagation.

L'étude de cette coloration particulière débute par l'analyse spectroscopique des zones blanches du longicorne. Ensuite, l'utilisation du microscope optique d'abord, électronique ensuite, permet de déterminer la structure à l'origine de la coloration, soit les sphères contenues dans les poils blancs présents sur les élytres de l'insecte. Enfin, la modélisation multi-échelle de cette structure confirme le mécanisme de coloration.

Notons que les spécimens étudiés proviennent d'un fournisseur possédant une licence pour les vendre. Ils ont tous été capturés en Thaïlande, où ils sont considérés comme des insectes fréquents.

12.1 Analyse spectrale

Une zone blanche a été découpée et analysée à l'aide du spectrophotomètre Avantes. Les mesures ont été prises avec une sphère d'intégration. Ainsi, l'échantillon est éclairé, et toute la lumière qu'il diffuse est ensuite renvoyée sur la surface de la sphère qui l'entoure. On ne mesure donc plus uniquement la réflexion spéculaire, mais bien l'intensité de l'ensemble des rayons diffusés. Le procédé de mesure reste identique, à savoir que l'on compare la réflectance diffuse de l'insecte à celle d'une surface blanche qui sert de référence (référence fournie par la firme Avantes). Il ne s'agit donc pas non plus, à proprement parler, de la réflectance, mais du facteur de réflexion, tout comme pour les mesures précédentes sur les autres insectes. Nous continuons cependant, par abus de langage, à utiliser le terme réflectance.

La figure 12.3 montre le spectre de réflectance diffuse d'une de ces zones blanches. On constate que le spectre est quasi constant dans le domaine visible, et d'amplitude relativement élevée (60 % par rapport à la référence). Cependant, elle diminue à partir de 500 nm jusqu'à l'ultraviolet. Ceci explique la légère coloration jaune des poils, visible sur la figure 12.2. Notons que ces zones blanches apparaissent bien plus blanches lorsque l'insecte est observé dans son entièreté. Ceci est dû à la juxtaposition de ces zones blanches avec des zones très foncées, presque noires.

En collaboration avec l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP - Université Pierre et Marie Curie, France), des spectres ont également été mesurés à l'aide

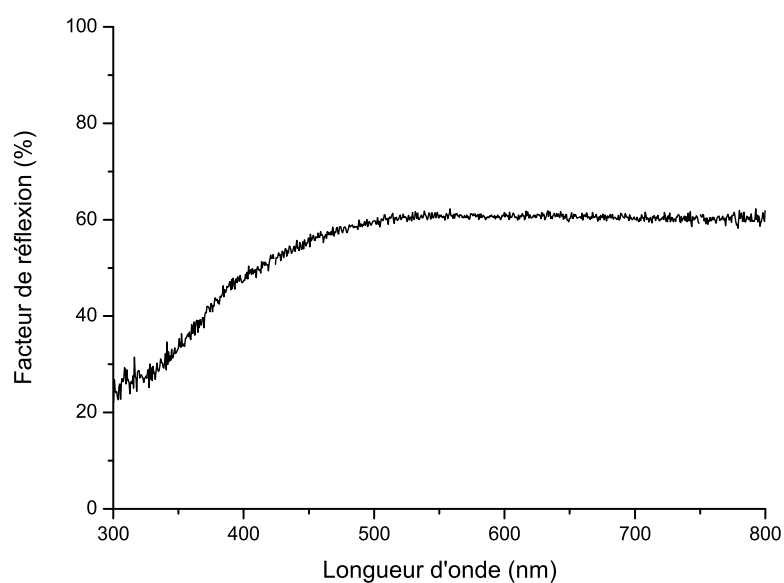


FIGURE 12.3 – Spectre de réflectance d'une zone blanche sur un élytre du longicorne *Calothyrsa margaritifera*. Ce spectre a été mesuré à l'aide d'une sphère d'intégration. L'échantillon est éclairé à incidence proche de la normale (8°), et toute la lumière diffusée est captée à l'aide de la sphère. Le spectre est constant et relativement élevé (60 % par rapport à la référence blanche) sur la quasi totalité de la gamme correspondant au spectre visible par l'homme, avec cependant une diminution dès 500 nm jusqu'au domaine ultraviolet.

d'un spectrogoniomètre. Cet outil de mesure permet non seulement de varier l'angle sous lequel on mesure la réflectance d'un angle θ selon le plan longitudinal, mais également d'un angle ϕ selon le plan azimutal. Des cartographies de la réflectance ont dès lors pu être réalisées, pour différentes valeurs d'angles d'éclaircement. A titre d'exemple, la figure 12.4 montre l'un de ces spectres de flux. Les fausses couleurs montrent l'intensité du flux lumineux diffusé selon les angles longitudinal θ et arimuthal ϕ , pour une source d'incidence définie par $\theta = 30^\circ$ et $\phi = 0^\circ$. On constate que le maximum d'intensité diffusée est situé un peu au-delà du spéculaire, soit en $\theta = 40^\circ$ et ϕ compris entre 135 et 225° .

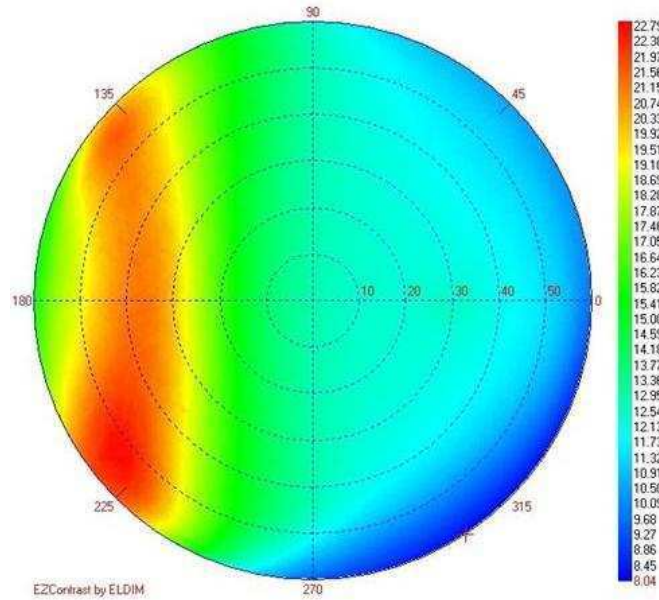


FIGURE 12.4 – Spectre de flux d'une zone blanche du longicorne étudié. Les angles d'incidence sont les suivants : $\theta = 30^\circ$ et $\phi = 0^\circ$. En ce qui concerne les angles de mesure, l'angle longitudinal θ est représenté comme le rayon du cercle : de 10° à 60° à gauche (avec 30° qui correspond à la réflectance spéculaire), et de 10° à 60° à droite (avec 30° qui correspond à la réflectance en rétrodiffusion). L'angle azimutal ϕ est représenté sur le pourtour du cercle, de 0° à 360° . Les fausses couleurs représentent l'intensité du flux incident diffusé.

Afin de pouvoir utiliser les données fournies par le spectrogoniomètre, les données sont comparées au flux d'un diffuseur blanc, exactement comme dans le cas des mesures réalisées avec le spectrophotomètre Avantes. Ce type de spectre est appelé spectre BRDF, acronyme anglais de *Bidirectional Reflectance Distribution Function*, soit la fonction de distribution de la réflectance bidirectionnelle, parce

que les mesures sont prises selon les angles longitudinal et azimutal.

La figure 12.5 montre quelques-uns de ces spectres. Tout comme dans le cas des mesures réalisées avec le spectrophotomètre Avantes, les spectres sont quasi constants dans le domaine visible, avec une décroissance en deçà de 500 nm, ce qui confirme la coloration blanche légèrement jaunâtre observée précédemment.

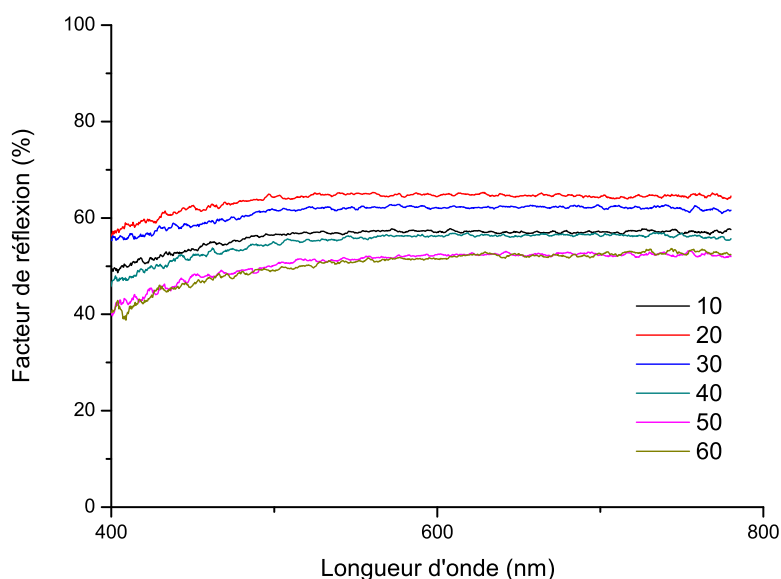


FIGURE 12.5 – Spectre *BRDF* d'une zone blanche d'un élytre du *Calothyrsa margaritifera*, illuminée selon un angle longitudinal $\theta = 30^\circ$ et azimutal $\phi = 0^\circ$. Les mesures représentées ici sont celles prises pour des angles longitudinaux de 10 à 60° par pas de 10°, pour un angle azimutal de 180° (soit dans la direction spéculaire par rapport à l'éclairement).

12.2 Analyse morphologique

L'analyse d'un échantillon d'une zone blanche du longicorne *Calothyrsa margaritifera* avec un microscope électronique à balayage permet d'observer la structure interne des écailles modifiées, ressemblant à des poils. Les images de la figure 12.6 confirment l'existence de cette sorte de fourrure recouvrant les zones blanches. On distingue des cannelures sur la surface de ces écailles modifiées. Les zones noires sont aussi couvertes d'écailles, mais bien plus petites.

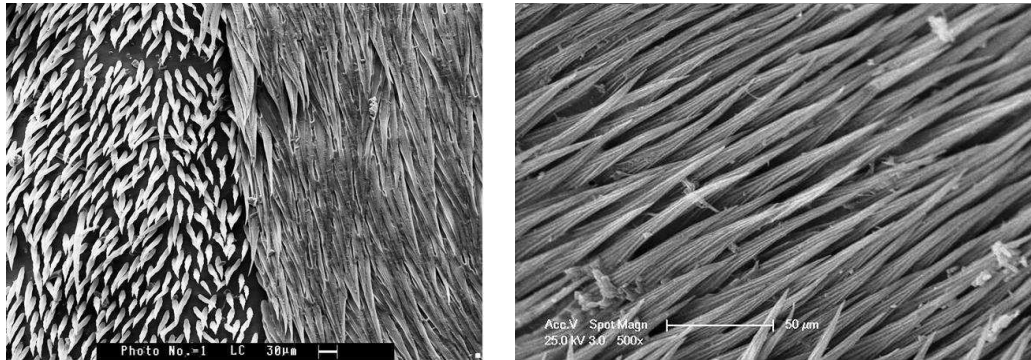


FIGURE 12.6 – Images SEM de la fourrure recouvrant les zones blanches observées sur le longicorne *Calothyrsa margaritifera*. (Gauche) On constate que les zones blanches (à droite sur l'image) sont recouvertes d'écailles allongées, qui ressemblent à des poils, ce qui confirme observations faites au microscope optique. On remarque également que les zones noires (à gauche sur l'image) sont également recouvertes d'écailles, mais beaucoup plus petites. (Droite) Les écailles modifiées présentent, sur leur surface, des espèces de cannelures sur toute leur longueur.

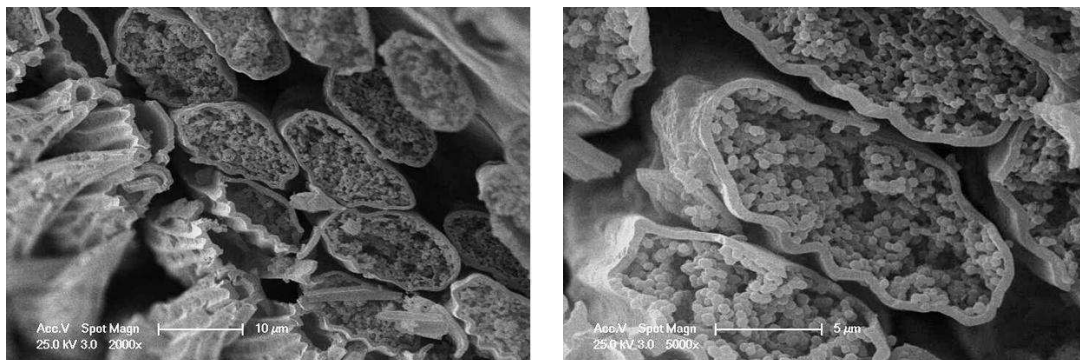


FIGURE 12.7 – Images SEM des écailles allongées du longicorne, coupées transversalement. (Gauche) La section des poils n'est pas circulaire, mais elliptique. On retrouve également les cannelures observées sur la surface de ces poils. (Droite) Les écailles modifiées contiennent en fait des sphères d'un diamètre moyen de 550 nm, disposée de manière désordonnée. Ces sphères sont raisonnablement supposées faites de chitine, qui est le matériau le plus souvent rencontré chez les insectes.

Les images de la figure 12.7 montrent l'intérieur des écailles modifiées. Les cannelures sont ici clairement visibles. On remarque également que les poils ne sont pas creux, mais contiennent un arrangement désordonné de sphères d'un diamètre moyen de 550 nm. Ces sphères, tout comme le cortex qui les englobe, sont supposées formées de chitine. Il s'agit, en effet, du matériau le plus souvent répandu chez les insectes.

12.3 Modélisation

En collaboration avec le Laboratoire des Mathématiques Appliquées aux Systèmes (Ecole Centrale Paris, France), un programme a été élaboré afin de calculer la réflectance des zones blanches trouvées chez le longicorne *Calothyrsa margaritifera*. Il implique trois échelles différentes.

La première est nanoscopique. A cette échelle, les propriétés de réflectance d'une seule sphère sont déterminées sur base de la théorie de Mie [110]. A ce stade, les simplifications sont nombreuses. En effet, les sphères sont toutes considérées comme parfaitement sphériques, d'un diamètre de 550 nm (une moyenne des valeurs obtenues sur base des images de microscopie électronique), et composées de chitine. L'indice de réfraction de la chitine est supposé de 1.56 [58]. Notons également que le modèle ne tient pas compte d'un éventuel absorbant, telle la mélanine.

La seconde échelle détermine la réflectance d'une écaille modifiée entière. Une nouvelle approximation consiste à assimiler le poil à un empilement de trois couches distinctes. La première et la dernière modélisent une simple couche homogène de chitine, correspondant au cortex du poil. La seconde est composée d'un arrangement aléatoire de sphères telles que modélisées à l'échelle nanoscopique. D'après les observations en microscopie électronique, la fraction de volume occupée par les sphères est de l'ordre de 40 %, valeur reprise pour la modélisation. Par ailleurs, l'épaisseur de cette seconde couche est liée à la position sur la longueur du poil : large à la base, et s'affinant à mesure que l'on s'approche de son extrémité. La réflectance diffuse de la couche contenant les sphères est calculée en résolvant l'équation de transfert radiatif [111–113] en utilisant la méthode 4Flux [114,115]. L'équation de transfert radiatif contient des termes liés aux pertes d'énergie d'un

faisceau, traversant un matériau donné, dues à l'absorption et aux gains dus à l'émission. Elle permet de calculer la redistribution de cette énergie sous forme de diffusion. La méthode 4Flux est une des approches qui résout cette équation de transfert radiatif. Pour cela, on suppose que le champ en un point est constitué de quatre composantes : (1) un faisceau se propageant selon la direction du faisceau incident, (2) un faisceau se propageant dans la direction opposée, (3) un rayonnement diffusé à nouveau dans la même direction que le faisceau incident et (4) un rayonnement diffusé dans la direction opposée. Cette méthode suppose que le flux diffusé est distribué de manière isotrope dans l'espace. Cette hypothèse est justifiée par la rugosité des interfaces qui, bien qu'elle n'ait pas été directement prise en compte dans la modélisation, va homogénéiser la diffusion. Les propriétés optiques de cette couche servent ensuite de point de départ au calcul de la réflectance de la multicouche dans son ensemble, selon la méthode des matrices de transfert, décrite en annexe.

Enfin, la dernière échelle englobe plusieurs centaines d'écailles modifiées. Ainsi, 400 poils, générés à partir d'un poil sur lequel de petites déviations de forme, de position et d'orientation ont été réalisées avec l'aide d'un modéliseur 3D, composent la structure de cette troisième étape. Des rayons sont générés aléatoirement, et leurs interactions avec la structure modélisée sont calculées sur base du modèle de *ray-tracing*, décrit au chapitre 10. Lorsqu'un rayon entre en contact avec un élément de la surface étudiée, les intensités réfléchies et transmises sont calculées sur base des informations du niveau précédent.

La figure 12.8 montre quelques spectres obtenus sur base de la modélisation. On constate que les spectres sont quasi constants dans le domaine visible, tout comme dans le cas des mesures expérimentales (Fig. 12.5). Les intensités, bien que légèrement plus élevées, restent aux alentours des 60 %. Cependant, des oscillations sont présentes dans ces spectres théoriques. Ces dernières sont dues aux effets cohérents, qui se produisent lors du calcul basé sur la méthode de Mie. Elles n'apparaissent pas dans les spectres expérimentaux, parce que les sphères ne sont pas toutes strictement identiques, détruisant de ce fait ces effets cohérents. En dépit des approximations réalisées dans le modèle, les résultats obtenus sont très satisfaisants, en cela qu'ils confirment les résultats expérimentaux.

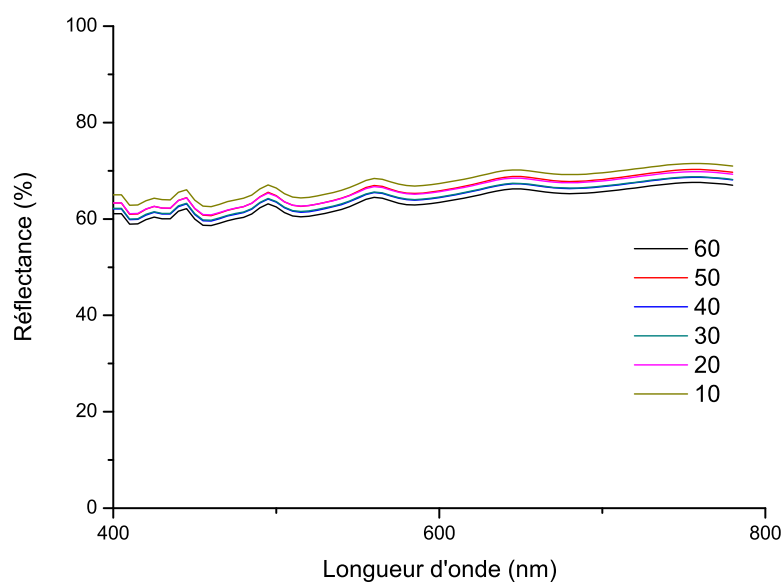


FIGURE 12.8 – Spectre *BRDF* simulé sur base de la modélisation d'une zone blanche d'un élytre du *Calothyrsa margaritifera*, illuminé selon un angle longitudinal $\theta = 30^\circ$ et azimutal $\phi = 0^\circ$ (conditions identiques aux mesures expérimentales, fig. 12.5). Les mesures représentées ici sont celles prises pour des angles longitudinaux de 10 à 60° par pas de 10°, pour un angle azimutal de 180° (soit dans la direction spéculaire par rapport à l'éclairement).

12.4 Conclusion

La réflectance des zones blanches du longicorne *Calothyrsa margaritifera* a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre et d'un spectrogoniomètre. Ces zones ont également été analysées avec un microscope électronique, qui a révélé la présence d'écailles modifiées qui ressemblent à des poils. Ces écailles contiennent en leur coeur une distribution désordonnée de sphères de chitine. La modélisation multi-échelle à l'aide du code de *ray-tracing* de cette fourrure a permis de montrer que ces sphères sont bien à l'origine de la coloration blanche observée, malgré les nombreuses approximations réalisées : les sphères sont considérées comme toutes identiques et parfaitement sphériques et les poils renfermant ces sphères sont assimilés à des multicouches.

Le programme développé ici permet donc de traiter la réflectance d'une structure multi-échelle en se basant sur les résultats fournis à trois échelles différentes, selon des méthodes de calcul adaptées à chacune de ces échelles. Tout l'intérêt d'un tel programme est de pouvoir l'adapter en fonction de la structure étudiée, tout en conservant cet aspect multi-échelle.

Conclusion

Les études développées au cours de cette dissertation doctorale reposent sur deux axes de recherche principaux : le phénomène d'hygrochromisme et la production d'effets visuels particuliers dus à une structure multi-échelle. Cependant, ces deux axes reposent sur un même principe, à savoir la recherche de structures photoniques originales développées après des millions d'années d'évolution biologique. Nous avons ainsi mis à jour différentes méthodes exploitables par l'industrie pour repérer des matériaux optiques novateurs.

Dans un premier temps, ont été étudiés quatre coléoptères dont les élytres sont hygrochromes, c'est-à-dire qu'ils changent de couleur en fonction du taux d'humidité de leur environnement (et pour certains également de manière réflexe). Les analyses spectrales ont permis de quantifier l'impression visuelle. Les élytres ont ensuite été analysés à l'aide d'un microscope électronique afin de déterminer la structure à l'origine de la coloration. Les modélisations numériques ont par la suite confirmé que les structures observées étaient bien responsables de ces colorations, et ont également permis de rendre compte de l'aspect hygrochrome des élytres de ces insectes. Bien que le phénomène soit similaire, en ce sens que c'est l'apport d'eau qui modifie la coloration perçue, les structures étudiées se sont avérées parfois très différentes, tant par leur mécanisme de fonctionnement que par les couleurs observées.

Chez les deux premiers insectes analysés, *Hoplia coerulea* et *Tmesisternus rafaellae*, l'imprégnation d'eau dans la multicouche identifiée comme à l'origine de la coloration initiale des insectes, modifie la gamme de longueurs d'onde réfléchies par la structure. On passe ainsi, dans le cas de la hople, du bleu au vert lorsqu'elle est dans un milieu humide, dans le cas du longicorne, du jaune au rouge. Les couleurs perçues sont métalliques, par opposition à une couleur de type mat. Que

ce soit à l'état sec ou humide, les couleurs perçues sont structurales, c'est-à-dire qu'elles sont dues à de multiples réflexions de la lumière incidente dans la structure étudiée, au contraire d'une coloration dite chimique, provoquée cette fois par un pigment et due à une absorption sélective de certaines longueurs d'onde.

Chez la casside *Charidotella egregia*, c'est un miroir de Bragg *chirpé*, soit l'accumulation de trois multicouches de périodes différentes, qui produit la coloration métallique dorée, alors que la couleur rouge visible lorsque l'insecte est sec est d'origine pigmentaire. Cette fois, il ne s'agit plus à proprement parler d'un changement de couleur. La couche pigmentaire rouge est toujours présente, mais elle est surplombée par une structure poreuse qui, lorsqu'elle est imprégnée, réfléchit intensément la lumière incidente, rendant les élytres de l'insecte aussi brillants que l'or. Il s'agit donc d'un miroir que l'on peut activer et éteindre à volonté par l'injection d'un liquide. Il est à noter que dans ce cas précis, l'insecte peut lui-même provoquer la modification de sa coloration.

Enfin, le quatrième coléoptère étudié dans la première partie, le *Dynastes hercules*, possède une structure tridimensionnelle à l'origine de la coloration kaki de ses élytres. En effet, cette structure ne peut être réduite à une simple multicouche unidimensionnelle, en raison des corrugations latérales donnant lieu à la coloration verdâtre. Une fois imprégnée, la structure devient transparente et laisse apercevoir la couche de pigments noirs située juste en dessous. Ici, contrairement à la *Charidotella egregia*, l'injection de liquide désactive le réflecteur.

On le voit au travers de l'étude de ces quatre spécimens de coléoptères, la diversité en matière de matériau hygrochrome est importante. Les colorations peuvent être métalliques ou mates, l'injection d'un liquide peut activer ou désactiver un réflecteur, le processus peut être externe (modification du taux d'humidité de l'environnement) ou interne (la casside étudiée peut modifier sa coloration de manière réflexe). De par cette multitude de possibilités, le champ d'applications est vaste, comme le montrent les quelques exemples cités en fin de chaque chapitre : pastilles changeant de couleurs en fonction de l'hygrométrie dans l'industrie agro-alimentaire, couplage à une zéolithe pour réaliser un revêtement de surface capable de changer de manière adaptative ou contrôlée la transmission de la lumière à travers un vitrage, détecteur de gaz, ...

Tout comme dans la première moitié de cette thèse de doctorat, quatre insectes ont été étudiés dans la seconde, cette fois pour l'aspect multi-échelle de la

structure à l'origine de leur coloration. L'utilisation de spectrophotomètres a permis de quantifier les perceptions visuelles, alors que les microscopes électroniques ont permis de percevoir à jour les structures responsables des couleurs observées. La modélisation de ces structures multi-échelles, en adaptant chaque méthode de calcul à l'échelle mise en jeu, a ensuite pu confirmer le rôle de ces structures dans les réponses optiques.

Chez la première espèce étudiée, le papillon *Pierella luna*, une multicouche disposée quasi verticalement produit un flash iridescent sous des conditions particulières d'éclairage. Un réseau de diffraction permet en effet de décomposer la lumière, à ceci près qu'il agit en transmission, et non en réflexion. Des structurations à une échelle de l'ordre de celle de la longueur d'onde de la lumière incidente, et une courbure de l'écaille sur une bien plus grande échelle, sont ici combinées pour produire un effet visuel remarquable : la décomposition de la lumière dans l'ordre inverse de celui d'un réseau de diffraction classique.

Le *Cyanophrys remus*, également un papillon, a, quant à lui, la particularité de présenter une coloration structurale mate. Sa coloration verte est en réalité produite par la combinaison de taches bleues, vertes et jaunes. En effet, la juxtaposition des petites taches de couleurs provoque la vision d'une couleur homogène, tout comme dans les tableaux des peintres néo-impressionnistes. Ces points de couleurs sont produits par des structures photoniques tridimensionnelles. La modélisation des phénomènes à l'échelle nanoscopique (production de couleur par une structure assimilable à une multicouche) est réalisée en se basant sur la méthode des matrices de transfert. A ce stade, le programme utilisé ne traite que cette échelle. Il montre cependant déjà tout l'intérêt du développement d'un programme multi-échelle, qui peut combiner ces résultats à l'optique géométrique.

Cette modélisation d'une structure multi-échelle est réalisée chez l'espèce suivante : la punaise *Calidea panaethiopica*. En effet, l'existence d'une multicouche (échelle nanoscopique) combinée à une structuration de cette multicouche sous forme de cavités hémisphériques (échelle microscopique) permet d'exploiter le caractère multi-échelle. Le programme développé rend compte de l'interaction de la lumière avec cette structure, en adéquation avec les observations et les résultats expérimentaux, y compris à l'incidence de 45° pour laquelle il y a inversion des pics de réflectance principal et secondaire.

Enfin, la dernière espèce étudiée, le longicorne *Calothyrsa margaritifera*, fait également pleinement intervenir l'aspect multi-échelle. Les zones blanches observées sur les élytres de cet insecte sont en effet recouvertes d'une espèce de fourrure. La modélisation de ces écailles particulières permet de montrer que l'arrangement désordonné des sphères présentes à l'intérieur, est bien à l'origine de la coloration blanche et ce, en dépit des nombreuses approximations réalisées.

L'étude de ces quatre espèces montre tout l'intérêt de la prise en compte de toutes les échelles intervenant dans la production d'une coloration d'origine structurale. Le développement d'un code de calcul basé sur une approche de type Monte-Carlo et sur le *ray-tracing* montre déjà des résultats probants, en accord avec les résultats expérimentaux. On pourrait, par la suite, envisager d'utiliser un tel programme pour simuler les caractéristiques d'une structure imitant une structure naturelle possédant des effets visuels intéressants, en considérant les possibilités techniques industrielles. Ainsi, avant même d'entamer la réalisation d'un prototype, le code de calcul permettrait d'établir les caractéristiques visuelles de cette structure, ce qui aurait pour effet d'éviter des coûts inutiles dans la fabrication de structures bioinspirées inadéquates.

Par ailleurs, ce programme a permis une étude approfondie sur la structuration à apporter à du verre dépoli afin de le rendre blanc, dans le cadre d'une mission pour l'entreprise AGC-Flat Glass. Ces recherches sont cependant soumises à la confidentialité. Ce programme pourrait également permettre d'évaluer l'efficacité des cellules solaires. En effet, l'introduction de désordre améliore le processus d'absorption de la lumière [116–118]. La capacité de modéliser ce désordre donnerait une première information quant aux voies de recherche à exploiter dans ce domaine.

Au terme de cette dissertation, il apparaît clairement que la Nature dispose d'une large diversité de structures produisant des effets visuels inattendus. Cette créativité se devait de compenser le manque de matériaux à disposition. Concernant les insectes étudiés, les structures photoniques sont en effet toutes construites à partir d'un seul biopolymère, la chitine. Les progrès techniques actuels permettent à l'Homme d'utiliser un plus grand nombre de matériaux et de ce fait de profiter au mieux des contrastes d'indices si importants en photonique. En réponse aux attentes des défis énergétiques et industriels, cette thèse peut être une

source d'inspiration pour les ingénieurs afin de réaliser de nouveaux dispositifs aux propriétés surprenantes.

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Méthode des matrices de transfert

Cette annexe vise à expliquer la méthode des matrices de transfert, utilisée pour simuler théoriquement le spectre de réflectance d'une multicouche afin de le comparer par la suite au spectre expérimental. Cette comparaison permet de s'assurer que la structure observée au microscope électronique est bien responsable de la coloration. La modélisation numérique permet en outre d'expliquer le caractère hygrochrome des structures rencontrées.

La première section est consacrée à la résolution des équations de Maxwell pour le cas d'une multicouche à une dimension, c'est-à-dire dont l'indice de réfraction ne varie que selon une direction. Elle aboutit à l'établissement de deux équations d'onde, pour les polarisations transverses électrique et magnétique. La méthode des matrices de transfert est ensuite appliquée à ces deux équations. Cette étape fait l'objet de la seconde section de cette annexe. Enfin, la troisième section explique comment déduire la réflectance de la multicouche, ainsi que sa transmittance.

Insistons sur le fait que l'annexe présente le cas d'un cristal photonique unidimensionnel [13,53]. Dans le cas de cristaux tridimensionnels, nous renvoyons le lecteur aux références [90–92].

A.1 Résolution des équations de Maxwell

Considérons une multicouche (Fig. A.1) de N périodes formées par l'alternance de deux types de couches d'épaisseurs d_1 et d_2 et de constantes diélectriques

ε_1 et ε_2 . L'axe z est la direction normale aux interfaces des couches, c'est-à-dire que la valeur de la constante diélectrique de la multicouche varie selon l'axe z . Si

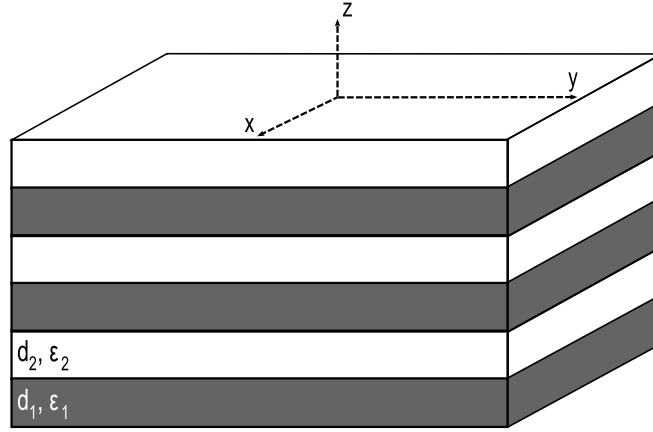


FIGURE A.1 – Représentation schématique d'une multicouche formée de l'alternance de couches d'épaisseur d_1 et de constante diélectrique ε_1 avec des couches de paramètres d_2 et ε_2 .

l'on suppose le milieu sans densité de charge ou de courant, et de perméabilité magnétique relative unitaire ($\mu = 1$), on peut écrire les équations de Maxwell sous la forme suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \varepsilon(z) \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \varepsilon(z) \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (\text{A.4})$$

Cette structure possède une invariance de translation dans les directions x et y . De ce fait, les composantes k_x et k_y du vecteur d'onde sont conservées aux passages de chaque interface. En plaçant l'axe y dans la direction de propagation latérale de l'onde incidente, on force la valeur $k_x = 0$, sans perdre de généralité. Ceci autorise de rechercher directement les champs sous la forme d'une onde monochromatique de fréquence angulaire ω se propageant dans la direction y , modulée par une amplitude vectorielle fonction de z :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = [E_x(z)\vec{e}_x + E_y(z)\vec{e}_y + E_z(z)\vec{e}_z] e^{ik_y y} e^{-i\omega t} \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = [H_x(z)\vec{e}_x + H_y(z)\vec{e}_y + H_z(z)\vec{e}_z] e^{ik_y y} e^{-i\omega t}. \quad (\text{A.6})$$

En combinant les équations (A.5) et (A.6) aux équations de Maxwell, nous pouvons résoudre le système. Ainsi, l'équation (A.1) devient :

$$ik_y \varepsilon(z) E_y(z) + \frac{d}{dz} [\varepsilon(z) E_z(z)] = 0$$

et l'équation (A.2) :

$$ik_y H_y(z) + \frac{dH_z(z)}{dz} = 0.$$

Par définition du rotationnel, l'équation (A.3) se décompose en trois équations :

$$\begin{aligned} ik_y E_z - \frac{dE_y}{dz} &= i\mu_0 \omega H_x \\ \frac{dE_x}{dz} &= i\mu_0 \omega H_y \\ k_y E_x &= -\mu_0 \omega H_z \end{aligned}$$

et de même pour l'équation (A.4) :

$$\begin{aligned} ik_y H_z - \frac{dH_y}{dz} &= -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z) E_x \\ \frac{dH_x}{dz} &= -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z) E_y \\ k_y H_x &= \omega \varepsilon_0 \varepsilon(z) E_z. \end{aligned}$$

L'examen de ces huit équations fait apparaître une séparation possible des composantes de champs. Le premier groupe d'équations ne contient que les composantes E_x , H_y et H_z , alors que le second ne fait intervenir que H_x , E_y et E_z . Ce découplage entre les groupes de composantes, ainsi que la linéarité des équations de Maxwell, permet de considérer des modes pour lesquels on posera soit $H_x = E_y = E_z = 0$, soit $E_x = H_y = H_z = 0$. Dans le premier cas, le champ électrique se réduit à sa composante E_x , perpendiculaire au plan d'incidence. Il s'agit du mode *Transverse Electrique* (TE). Dans le second cas, le champ magnétique se réduit à sa composante H_x , perpendiculaire au plan d'incidence. Il s'agit d'un mode *Transverse Magnétique* (TM).

Cette analyse est importante parce qu'elle permet de rechercher séparément des modes de polarisation TE ou TM.

A.1.1 Mode TE

Le système d'équations à résoudre est donc le suivant :

$$ik_y H_y(z) + \frac{dH_z}{dz} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{dE_x}{dz} = i\mu_0\omega H_y \quad (\text{A.8})$$

$$k_y E_x = -\mu_0\omega H_z \quad (\text{A.9})$$

$$ik_y H_z - \frac{dH_y}{dz} = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon(z)E_x. \quad (\text{A.10})$$

La première équation est à éliminer, car elle est redondante avec les deux suivantes. Des seconde et troisième équations, on obtient deux relations liant H_y et H_z à E_x :

$$H_y = -\frac{i}{\omega\mu_0} \frac{dE_x}{dz}$$

$$H_z = -\frac{k_y}{\omega\mu_0} E_x.$$

En injectant ces deux équations dans l'équation (A.10), on obtient :

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + \left(\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) E_x = 0. \quad (\text{A.11})$$

Notons qu'en plus de satisfaire ces équations, les champs, aux discontinuités de la constante diélectrique, doivent vérifier des conditions de raccord compatibles avec l'équation (A.11). Pour le mode TE, les conditions de raccord sont les suivantes :

TE E_x continu et $\frac{dE_x}{dz}$ continu.

Dans le cas d'un système multicouche, $\varepsilon(z)$ est constante par morceaux. Dès lors, il reste à résoudre une équation différentielle du second ordre à coefficients constants. Pour chaque couche j , la solution correspond à la somme de deux ondes progressives, se propageant l'une selon l'axe z , l'autre selon la direction opposée à ce même axe, du type :

$$E_x(z) = A_j^+ e^{ik_{jz}(z-z_j)} + A_j^- e^{-ik_{jz}(z-z_j)}.$$

A.1.2 Mode TM

En effectuant des calculs similaires, on obtient, dans le cas de la polarisation transverse magnétique, les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_y &= \frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz} \\ E_z &= \frac{k_y}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z)} H_x \end{aligned}$$

et l'équation d'onde :

$$\varepsilon(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz} \right) + \left(\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) H_x = 0. \quad (\text{A.12})$$

Dans ce cas, les conditions de raccord à appliquer sont :

TM H_x continu et $\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz}$ continu.

A.2 Application de la méthode des matrices de transfert

Pour modéliser nos structures expérimentales, il est important de pouvoir modéliser le spectre de réflectance en incluant l'information sur l'intensité réfléchie. La méthode des matrices de transfert permet d'atteindre cet objectif, sans approximation sur les contrastes d'indices, ni supposer un nombre infini de périodes.

Nous avons vu précédemment que la résolution des équations de Maxwell conduisait à deux groupes de solution :

$$\text{TE} : E_x, H_y, H_z \text{ et } E_y = E_z = H_x = 0$$

$$\text{TM} : H_x, E_y, E_z \text{ et } H_y = E_z = E_x = 0.$$

Nous avons ensuite établi les équations relatives à chacun de ces groupes :

$$\text{TE} : \frac{d^2 E_x}{dz^2} + \left(\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) E_x = 0 \quad (\text{A.13})$$

$$\text{TM} : \varepsilon(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz} \right) + \left(\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) H_x = 0. \quad (\text{A.14})$$

Nous supposons encore que $\varepsilon(z)$ est constante par morceaux, de sorte que nous utilisons encore les conditions de raccord suivantes :

TE E_x continu et $\frac{dE_x}{dz}$ continu

TM H_x continu et $\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz}$ continu.

Pour ce problème, nous avons trouvé commode de modifier légèrement la définition des matrices de transfert en introduisant artificiellement une couche d'épaisseur nulle et de constante diélectrique ε_{art} entre chaque couche. Il s'agit simplement d'un artifice de calcul. Cette méthode présente deux avantages :

1. elle est modulaire : il n'est pas nécessaire de connaître la couche suivante pour calculer la matrice de transfert d'une couche ;
2. elle est nécessaire pour l'extension de la méthode à trois dimensions.

Notons que le choix de la constante diélectrique pour la couche artificielle n'a aucune importance, vu que cette couche n'existe pas physiquement. Il reste maintenant à examiner séparément les deux polarisations avec ces hypothèses.

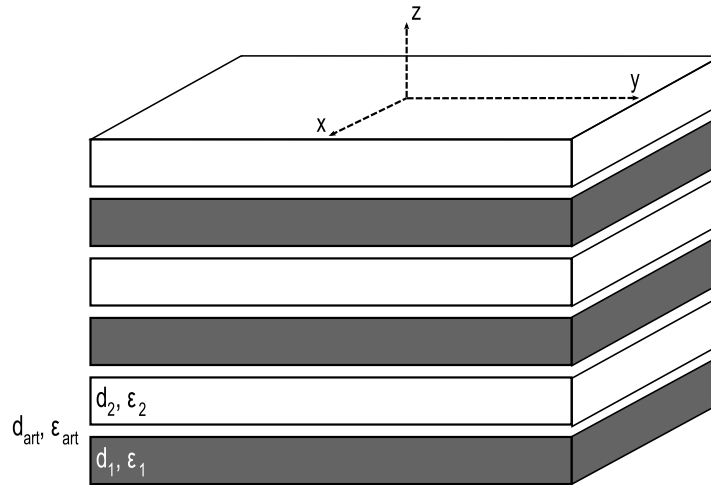


FIGURE A.2 – Représentation schématique de la multicouche, avec l'ajout de couches artificielles de constante diélectrique ε_{art} .

A.2.1 Mode TE

Considérons donc une couche, de constante diélectrique ε_j ($j = 1$ ou 2), encadrée de deux couches artificielles (ε_{art}). En se basant sur l'équation (A.13) trouvée

précédemment, les équations décrivant l'interface et les deux couches artificielles sont les suivantes :

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + \left(\varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) E_x = 0 \text{ pour l'interface} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + \left(\varepsilon_{art} \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) E_x = 0 \text{ pour les deux couches artificielles.} \quad (\text{A.16})$$

On pose :

$$k_j = \sqrt{\varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2}$$

$$k_{art} = \sqrt{\varepsilon_{art} \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2}$$

avec les conditions suivantes (i représente soit la couche j , soit la couche artificielle art) :

$$\text{si } \varepsilon_i \frac{\omega^2}{c^2} \geq k_y^2 \text{ alors } k_i \geq 0$$

$$\text{si } \varepsilon_i \frac{\omega^2}{c^2} < k_y^2 \text{ alors } \text{Im}(k_i) > 0.$$

Notons que le second cas ne se présente pas pour la première interface. En effet, pour autant que ε_{art} coïncide avec la constante diélectrique du milieu d'incidence (rappelons que ε_{art} est choisi arbitrairement), on a :

$$k_y = \sqrt{\varepsilon_{art}} \frac{\omega}{c} \sin \theta \leq \sqrt{\varepsilon_{art}} \frac{\omega}{c}.$$

Pour les trois zones déterminées (la couche j et les deux couches artificielles l'entourant), nous avons les trois équations suivantes pour le champ électrique, selon la coordonnée x :

$$E_x(z) = A_j e^{ik_{art}(z-z_j)} + B_j e^{-ik_{art}(z-z_j)} \quad (\text{A.17})$$

$$E_x(z) = C e^{ik_j(z-z_j)} + D e^{-ik_j(z-z_j)} \quad (\text{A.18})$$

$$E_x(z) = A_{j+1} e^{ik_{art}(z-z_{j+1})} + B_{j+1} e^{-ik_{art}(z-z_{j+1})}. \quad (\text{A.19})$$

Intéressons-nous maintenant à la détermination des coefficients A_j et B_j en fonction des coefficients A_{j+1} et B_{j+1} :

$$\begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix} = T_j \begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix}$$

où T_j est la matrice de transfert de la couche j . En procédant de même pour toutes les couches, on obtient finalement la relation matricielle de l'ensemble de la multicouche :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \underbrace{T_1 T_2 T_3 \dots T_N}_T \begin{pmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

où T est donc la matrice de transfert de la multicouche.

Calculons cette matrice de transfert. A l'aide des conditions de raccord (p. 170) et des équations (A.17), (A.18) et (A.19), nous pouvons établir un système de quatre équations. La résolution de ce système donne la forme type d'une matrice de transfert d'une couche du système, c'est-à-dire de l'ensemble *couche artificielle - couche - couche artificielle*. Pour la couche j , la matrice de transfert est la suivante :

$$T_j = \begin{pmatrix} \cos(k_j d_j) - \frac{i(k_j^2 + k_{art}^2) \sin(k_j d_j)}{2k_j k_{art}} & \frac{-i(k_j - k_{art})(k_j + k_{art}) \sin(k_j d_j)}{2k_j k_{art}} \\ \frac{i(k_j - k_{art})(k_j + k_{art}) \sin(k_j d_j)}{2k_j k_{art}} & \cos(k_j d_j) + \frac{i(k_j^2 + k_{art}^2) \sin(k_j d_j)}{2k_j k_{art}} \end{pmatrix}.$$

Reste alors à itérer pour obtenir la matrice de transfert T du système. Notons que la dernière interface ne fait intervenir qu'une couche de constante diélectrique ε_N (pour un total de N couches) avec le substrat, de constante diélectrique ε_{sub} . La matrice de transfert de la dernière couche diffère donc de la matrice type ci-dessus :

$$T_N = \begin{pmatrix} \frac{k_{sub} + k_{art}}{2k_{art}} & \frac{-k_{sub} + k_{art}}{2k_{art}} \\ \frac{-k_{sub} + k_{art}}{2k_{art}} & \frac{k_{sub} + k_{art}}{2k_{art}} \end{pmatrix}$$

où $k_{sub} = \sqrt{\varepsilon_{sub} \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2}$ avec ε_{sub} la constante diélectrique du substrat sur lequel est posée la multicouche.

A.2.2 Mode TM

On peut reprendre le même raisonnement pour le mode TM. Cette fois, on part de l'équation (A.14) :

$$\varepsilon(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz} \right) + \left(\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) H_x = 0.$$

On obtient la matrice de transfert :

$$T_j = \begin{pmatrix} \cos(k_j d_j) - i \frac{\varepsilon_{art}^2 k_j^2 + \varepsilon_j^2 k_{art}^2}{2\varepsilon_{art}\varepsilon_j k_{art} k_j} \sin(k_j d_j) & -i \frac{\varepsilon_{art}^2 k_j^2 - \varepsilon_j^2 k_{art}^2}{2\varepsilon_j \varepsilon_{art} k_j k_{art}} \sin(k_j d_j) \\ i \frac{\varepsilon_{art}^2 k_j^2 - \varepsilon_j^2 k_{art}^2}{2\varepsilon_j \varepsilon_{art} k_j k_{art}} \sin(k_j d_j) & \cos(k_j d_j) + i \frac{\varepsilon_{art}^2 k_j^2 + \varepsilon_j^2 k_{art}^2}{2\varepsilon_{art}\varepsilon_j k_{art} k_j} \sin(k_j d_j) \end{pmatrix}.$$

Pour l'interface de sortie, cette dernière prend la forme :

$$T_N = \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon_{sub} k_{art} + \varepsilon_{art} k_{sub}}{2\varepsilon_{sub} k_{art}} & \frac{\varepsilon_{sub} k_{art} - \varepsilon_{art} k_{sub}}{2\varepsilon_{sub} k_{art}} \\ \frac{\varepsilon_{sub} k_{art} - \varepsilon_{art} k_{sub}}{2\varepsilon_{sub} k_{art}} & \frac{\varepsilon_{sub} k_{art} + \varepsilon_{art} k_{sub}}{2\varepsilon_{sub} k_{art}} \end{pmatrix}.$$

A.3 Calcul de la réflectance et de la transmittance

Connaissant l'expression des matrices de transfert pour les deux modes de polarisation TE et TM, la réflectance de la multicouche, ainsi que sa transmittance, peuvent être calculées. Revenons à l'équation (A.20) :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T^{++} & T^{+-} \\ T^{-+} & T^{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{pmatrix}.$$

Les coefficients A_0 , B_0 , A_{N+1} et B_{N+1} ne sont pas dénués de sens. Ainsi, le coefficient A_0 correspond au faisceau incident. Généralement, on suppose que l'onde incidente est d'amplitude unitaire et que sa phase s'annule sur la face d'entrée de la multicouche, de sorte que $A_0 = 1$. Les coefficients B_0 et A_{N+1} donnent respectivement les paramètres r et t , décrivant les amplitudes réfléchie et transmise. Enfin, le coefficient B_{N+1} est supposé nul, parce qu'aucune onde incidente ne vient frapper la multicouche par le dessous. Dès lors, l'équation

devient, pour les modes TE et TM :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T^{++} & T^{+-} \\ T^{-+} & T^{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix}$$

où la matrice T est soit la matrice de transfert du mode de polarisation TE, soit celle du mode TM. Donc :

$$\begin{aligned} t &= (T^{++})^{-1} \\ r &= T^{-+} (T^{++})^{-1}. \end{aligned}$$

Ces expressions nous permettent d'obtenir les coefficients de réflexion et de transmission pour chaque mode de polarisation :

$$\begin{aligned} R &= \frac{|r|^2}{|1|^2} \\ T &= \frac{|k_{sub}| |t|^2}{|k_{inc}| |1|^2} \end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned} k_{sub} &= \sqrt{\varepsilon_{sub} \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2} \\ k_{inc} &= \sqrt{\varepsilon_{inc} \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2} \end{aligned}$$

avec ε_{sub} la constante diélectrique du substrat sur lequel est posée la multicouche, et ε_{inc} la constante diélectrique du milieu incident. Pour une onde entrante non polarisée, les deux polarisations TE et TM étant supposées de même amplitude, le coefficient de réflexion est donné par la moyenne arithmétique des réflectances TE et TM, et semblablement pour le coefficient de transmission.

Le programme permet de calculer le spectre de réflectance ou de transmittance de la multicouche, selon l'un des modes de polarisation ou pour une onde entrante non polarisée (somme pondérée des cas TE et TM), pour un angle d'incidence donné.

Annexe B

Notions élémentaires de colorimétrie

Un spectrophotomètre permet de décomposer un rayonnement en ses composantes fréquentielles. Cependant, une métrique de la couleur, apte à permettre la comparaison entre ce que voit l'Homme et ce que mesure la Science, reste nécessaire. C'est à la colorimétrie, dont nous proposons ici une brève introduction¹, que revient ce rôle.

Avant de l'aborder, il est cependant nécessaire d'introduire les concepts qui régissent le monde coloré. Le premier chapitre dresse, en quelque sorte, un mode d'emploi de la couleur. Il s'agit de déterminer ce qu'elle est, mais aussi comment elle est perçue chez l'Homme. Ce chapitre s'attarde donc sur les notions basiques de colorimétrie que sont l'illuminant et l'observateur de référence.

Le chapitre suivant est consacré à la colorimétrie en elle-même, qui vise à quantifier et mesurer la couleur. Il s'agit d'établir une métrique grâce à laquelle il est possible de définir un espace colorimétrique normé dans lequel chaque couleur est représentée par un point unique. Les principaux espaces seront abordés succinctement pour clôturer cette annexe.

1. Cette annexe est largement inspirée des chapitres 13 et 14 de la référence [109]

B.1 Perception de la couleur

La couleur d'un matériau n'est pas un attribut intrinsèque, comme le serait le volume ou la masse de cet objet. En effet, la couleur n'a pas de réalité physique par elle-même. Elle n'existe que par la présence d'une source lumineuse² et d'un observateur. La perception colorée dépend d'une part de la présence de lumière (pas de couleur sans lumière), mais également du contenu spectral de lumière. Ainsi, un même objet perçu comme blanc sous une lampe au xénon paraîtra orange sous une lampe au sodium. D'autre part, la couleur est intimement liée à l'observateur, qui possède une sensibilité visuelle qui lui est propre. De même que l'Homme est incapable d'identifier une sensation qui serait uniquement constituée d'ultraviolet, les abeilles sont, elles, insensibles au rouge [119].

La perception de la couleur d'un objet dépend donc de deux facteurs extérieurs que sont les conditions d'éclairage et les qualités de l'observateur. Partant de là, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a défini les concepts basiques d'illuminant et d'observateur de référence que nous allons maintenant développer.

B.1.1 L'illuminant

Un illuminant idéal serait un éclairage virtuel conventionnel de répartition spectrale uniforme sur tout le spectre visible. Concrètement, une telle source n'existe pas. Il est alors fait appel à la modélisation de phénomènes physiques pour caractériser un illuminant réel. Ce dernier peut donc être défini en comparant sa luminance spectrale à celle du corps noir. Pour cela, on détermine, dans un premier temps, la température de couleur T , soit la température du corps noir possédant une émissivité maximale à la même longueur d'onde que le maximum du spectre de l'illuminant. Dans un second temps, la répartition spectrale relative $S(\lambda)$, c'est-à-dire la luminance spectrale du corps noir $L(T, \lambda)$ (donnée par la loi de Planck), normalisée par celle du corps noir à la même température de couleur T et pour la longueur d'onde de 560 nm, arbitrairement choisie comme proche du maximum de sensibilité de la vision humaine :

$$S(\lambda) = 100 \frac{L(T, \lambda)}{L(T, 560 \text{ nm})}$$

2. Dans cette thèse, nous ne considérons pas les matériaux produisant par eux-mêmes de l'énergie sous forme lumineuse.

A partir de cette répartition spectrale relative, il est également possible d'associer à chaque illuminant une couleur définie par ses coordonnées trichromatiques. Ceci sera détaillé à la section B.2.3. Un illuminant peut donc être décrit par sa température de couleur, sa répartition spectrale relative de la lumière émise ou ses coordonnées trichromatiques.

La CIE a défini plusieurs illuminants de référence, dont le plus utilisé est dénoté D_{65} . Il correspond au rayonnement diurne moyen émis par le Soleil à la surface de la Terre dans l'hémisphère nord. Dans la pratique, il n'est pas toujours possible de concevoir une source qui représente exactement l'illuminant considéré. Une source normalisée est donc une réalisation pratique aussi proche que possible de l'illuminant, permettant de confronter les résultats des mesures avec les observations visuelles.

B.1.2 L'observateur de référence

Un observateur de référence correspond à un sujet fictif dont la vision des couleurs est parfaitement connue. Sur base d'expériences d'égalisations colorées (nous y reviendrons à la section B.2.1) menées au cours des années 1929 à 1931 sur un panel de sujets jeunes et sans défaut visuels par W. Wright et J. Guild [120–122], la CIE a pu définir un observateur de référence, basé sur la moyenne des résultats obtenus [123]. Pour information, la CIE a en fait établi deux observateurs de référence : le premier avec un champ de vision de 2° en 1931, le second de 10° en 1964.

B.2 Métrique de la couleur

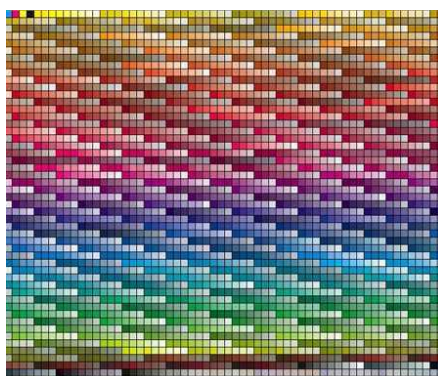
L'intérêt de l'établissement d'une métrique de la couleur est de permettre la classification de ces impressions colorées. L'un des avantages d'une telle répartition est de définir une norme commune pour les échanges industriels et commerciaux. En effet, les couleurs perceptibles sont alors regroupées dans des ensembles qui peuvent prendre les formes suivantes :

Le nuancier présente une gamme de coloris commerciaux. Il sert de référence à la reproductibilité des échantillons. Un exemple typique est le nuancier de couleurs d'une marque de peinture.



FIGURE B.1 – Exemples de nuanciers pour une marque de peinture.

Les collections de couleur forment des ensembles ordonnés et étendus de couleurs. Ils se différencient des nuanciers par le fait qu'ils ne sont pas limités à une seule gamme de couleurs. Particulièrement vastes, ils intéressent préférentiellement les industriels. Les couleurs *Pantone* en sont un exemple parmi d'autres.

FIGURE B.2 – Exemple d'une collection de couleurs *Pantone*.

L'atlas de couleurs classe méthodiquement toutes les couleurs de manière uniforme, en ce sens qu'aucune gamme de couleurs n'est privilégiée. L'un des plus connus est le système Münsell, développé par l'artiste peintre Albert Münsell en 1976.

Les sections suivantes sont consacrées aux divers systèmes colorimétriques établis par la CIE. Cependant, avant de les décrire, une brève introduction aux définitions et aux principes de la colorimétrie est proposée. Les premiers systèmes colorimétriques, réalisés entre la fin du 19^{ème} et le début du 20^{ème} siècle sont ensuite abordés. La description du système XYZ CIE 1931 clôture cette annexe.

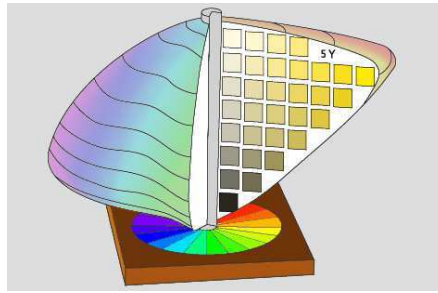


FIGURE B.3 – Représentation schématique de l'atlas de Munsell.

B.2.1 Définitions et principes de colorimétrie

Dans la plupart des espaces colorimétriques, la couleur est identifiée par trois grandeurs : la clarté, la teinte et la saturation (Fig. B.4), comme dans le cas du système Munsell (Fig. B.3). La clarté est un facteur achromatique lié au niveau énergétique du stimulus, qui peut être exprimé en terme de niveaux de gris (une couleur est plus ou moins foncée). La teinte qualifie la gamme de longueur d'onde : bleu, rouge, ... Enfin, la saturation établit la pureté de la couleur : au plus une couleur est saturée, au plus son spectre est étroit.

Cependant, ces trois données sont hautement dépendantes de la source de lumière et de l'observateur. Le but de la colorimétrie est ici de proposer un système d'équations chromatiques, permettant de caractériser la couleur de manière objective. Il reste à établir ces équations, ce qui a été réalisé au moyen des expériences d'égalisations visuelles [120–122]. Concrètement, il est demandé à un panel d'observateurs (sans défaut visuel) d'évaluer la similitude de deux zones colorées dans des conditions données. La première zone définit la couleur à atteindre (le type). La seconde (le contre-type) est modifiée par l'observateur au moyen de différents sources colorées dont il règle les intensités afin d'obtenir la même perception que pour la première.

Ces expériences sont basées sur deux principes-clés de la colorimétrie :

Le principe des métamères stipule que deux couleurs sont dites métamères lorsqu'elles sont perçues de façon identique bien qu'elles correspondent à des répartitions spectrales différentes des flux lumineux. L'exemple le plus flagrant est celui de la télévision. Alors que dans la nature, la couleur est liée à la réflexion d'une partie du spectre continu de la lumière diurne, sur

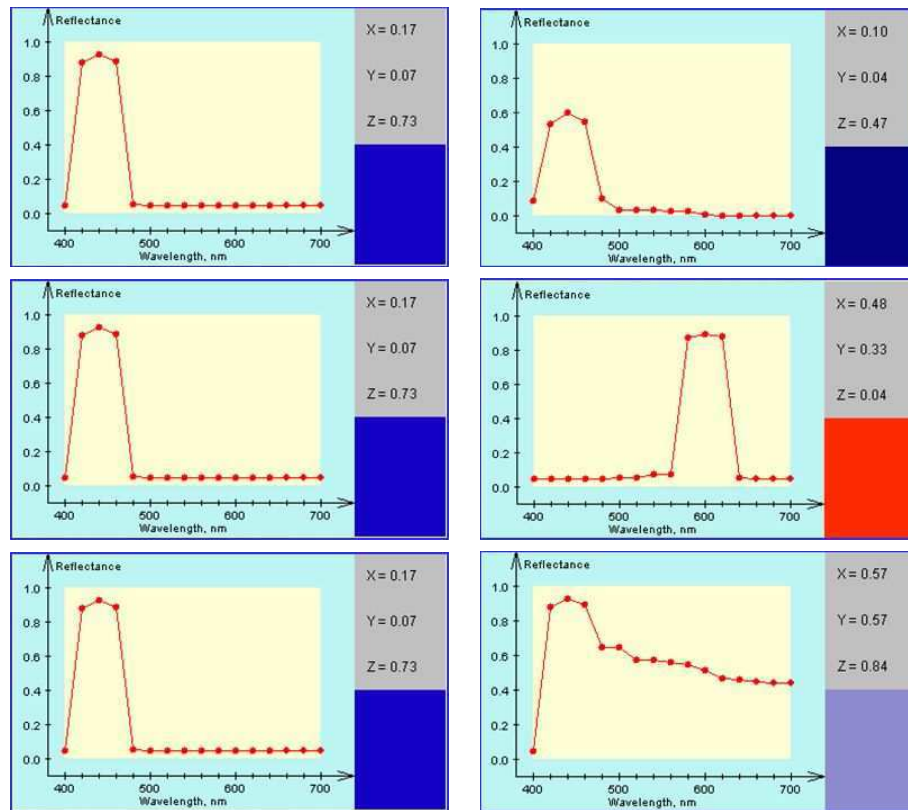


FIGURE B.4 – Visualisation de l'influence de la clarté (dessus), de la teinte (milieu) et de la saturation (dessous) pour une couleur donnée.

l'écran de télévision, cette même couleur est reconstituée au moyen de trois pixels (système RGB - voir section suivante).

Le principe de la trivariance visuelle, basé sur les lois de Grassmann [124] et Abney, précise que toute couleur peut être reproduite par le mélange additif de trois couleurs primaires. Ces trois couleurs sont dites primaires si l'une d'entre elles ne peut pas être reproduite par une combinaison des deux autres, et si elles sont suffisamment distinctes.

B.2.2 Les premiers systèmes colorimétriques

En 1860, Maxwell propose un triangle des couleurs équilatéral qui conserve la symétrie entre les trois primaires réelles rouge (R), vert (G) et bleu (B) (Fig.B.5). Wright fait de même quelques années plus tard, avec un triangle isocèle cette fois.

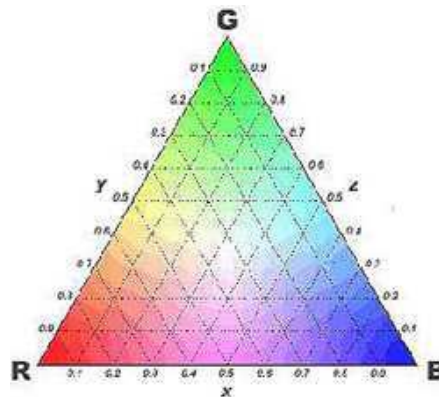


FIGURE B.5 – Triangle des couleurs proposé par Maxwell en 1860.

Le problème de ces triangles est qu'ils ne rendent pas compte de toutes les couleurs perceptibles. Certaines couleurs sont situées au-delà des limites de ces triangles. De ce fait, elles nécessitent l'utilisation de composantes négatives. Dans le cas des expériences d'égalisations colorées, cela signifie que le type ne peut pas être reproduit par l'addition de trois autres couleurs. En quelque sorte, il faudrait soustraire une couleur au type pour pouvoir le reproduire à l'aide du contre-type.

Un système colorimétrique peut donc être réalisé à partir de trois couleurs de référence, généralement le rouge (R - 700.0 nm), le vert (G - 546.1 nm) et le bleu (B - 435.8 nm). Il s'agit dans ce cas d'un système à primaires réelles, en

l'occurrence le système RGB de la CIE. Le choix de ces couleurs n'est pas anodin, puisqu'elles correspondent aux sensibilités des trois types de cônes de la vision photopique³. L'inconvénient de ce système est qu'il nécessite des composantes négatives. La CIE a donc défini des systèmes colorimétriques permettant de ne pas avoir à utiliser des composantes négatives.

B.2.3 Le système XYZ à primaires irréelles de la CIE

Sur base des expériences d'égalisations visuelles, la CIE a établi les fonctions colorimétriques $\bar{b}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{r}(\lambda)$. Cependant, afin de ne pas avoir à utiliser de composantes négatives, la CIE a modifié ces fonctions colorimétriques en $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ (Fig. B.6).

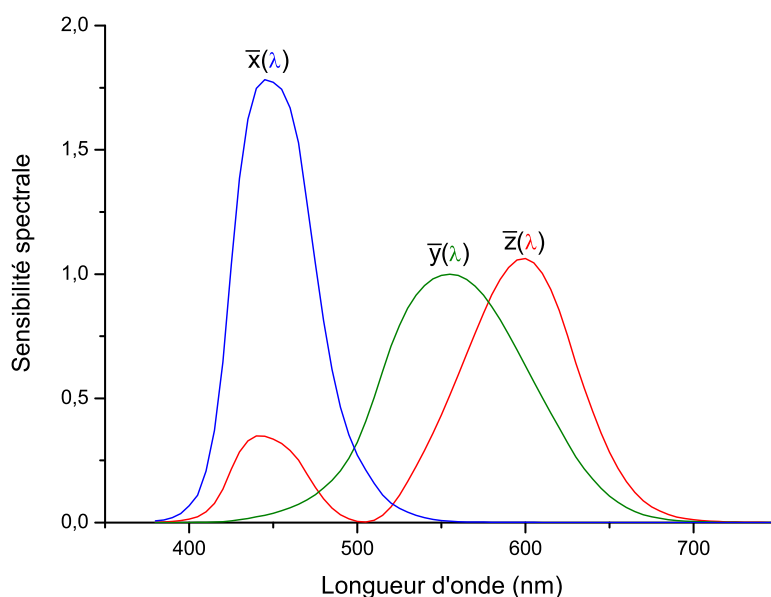


FIGURE B.6 – Fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ établies par la CIE en 1931.

Ces fonctions permettent de calculer les coordonnées trichromatiques. Dans un premier temps, les composantes trichromatiques (ou coefficients tristimulaires)

3. La vision photopique est la vision de jour par opposition à la vision scotopique (vision de nuit). La vision photopique se fait principalement grâce aux cônes se trouvant sur la rétine de l'œil (les bâtonnets sont, eux, sensibles à la clarté). Chez l'Homme, le maximum de sensibilité de l'œil est obtenu pour une longueur d'onde de 560 nm.

sont établies comme suit :

$$X = k \int_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.1})$$

$$Y = k \int_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.2})$$

$$Z = k \int_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.3})$$

où $R(\lambda)$ est le spectre de réflectance du matériau, $S(\lambda)$ la densité spectrale relative de l'illuminant, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ les fonctions colorimétriques et k un facteur de normalisation défini par la relation suivante :

$$k = \frac{100}{\int_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}. \quad (\text{B.4})$$

Notons que le domaine d'intégration est l'ensemble du spectre visible (soit une gamme qui s'étend de 380 à 780 nm). Les coordonnées trichromatiques sont déduites des composantes :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (\text{B.5})$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{B.6})$$

La couleur du matériau étudié peut alors être représentée sur le diagramme de chromaticité établi par la CIE en 1931 (Fig. B.7). La courbe de 380 à 770 nm est appelée le *spectrum locus*, soit le lieu des radiations monochromatiques. Par contre, la droite reliant l'extrémité bleue à la rouge, la *droite des pourpres*, ne représente pas de couleurs réelles. Toutes les couleurs perceptibles se situent entre ce *spectrum locus* et cette *droite des pourpres*. Contrairement aux triangles de Maxwell ou de Wright, toutes les couleurs perceptibles sont comprises dans le triangle défini par les axes x et y. Pour information, le triangle blanc, inscrit dans l'ensemble des couleurs perceptibles, représente les couleurs reproductibles sur base d'un système RGB.

Ce système colorimétrique présente l'inconvénient d'attribuer une plus grande importance aux colorations vertes. Il s'agit d'un espace dit non uniforme, ce qui complique la comparaison des couleurs entre elles⁴. La CIE a donc établi d'autres

4. Le système colorimétrique XYZ de la CIE accorde un plus grand espace aux couleurs

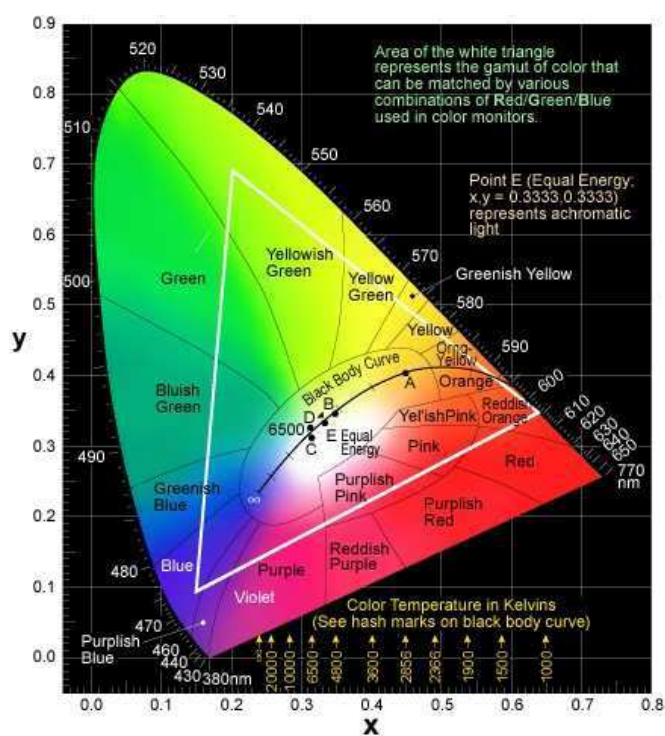


FIGURE B.7 – Diagramme de chromaticité établi par la Commission Internationale de l'Eclairage en 1931.

systèmes, uniformes cette fois, tels que l'espace CIELUV ou CIELAB (qui ne sont pas décrits dans le cadre de cette thèse de doctorat). Ils sont définis à partir d'un traitement mathématique prenant les composantes trichromatiques X , Y , Z comme base de départ.

vertes. Dès lors, la notion de distance entre deux points, représentant chacun une couleur donnée, est différente selon que l'on compare des verts ou des rouges.

Bibliographie

- [1] A. Parker, *In the Blink of an Eye* (Perseus Publishing, 2003).
- [2] J. Goethe, *Traité des couleurs* (Triades, 1980).
- [3] A. Michelson, “On metallic colouring in birds and insects,” *Phil. Mag.* **21**, 554 (1911).
- [4] L. Rayleigh, “On the optical character of some brilliant animal colours,” *Phil. Mag.* **37**, 98 (1919).
- [5] C. Mason, “Structural colors in feathers. I,” *J. Phys. Chem.* **27**, 201 (1923).
- [6] C. Mason, “Structural colors in insects. I,” *J. Phys. Chem.* **30**, 383 (1926).
- [7] C. Mason, “Structural colors in insects. II,” *J. Phys. Chem.* **31**, 321 (1927).
- [8] C. Mason, “Structural colors in insects. III,” *J. Phys. Chem.* **31**, 1856 (1927).
- [9] E. Merritt, “A spectrophotometric study of certain cases of structural color,” *J. Opt. Soc. Am.* **11**, 93 (1925).
- [10] H. Yin, L. Shi, J. Sha, Y. Li, Y. Qin, B. Dong, S. Meyer, X. Liu, L. Zhao, and J. Zi, “Iridescence in the neck feathers of domestic pigeons,” *Phys. Rev. E* **74**, 051,916 (2006).
- [11] T. Anderson and A. Richards, “An Electron microscope study of Some Structural Colors of Insects,” *J. Appl. Phys.* **13**, 748 (1942).
- [12] F. Abelès, “Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés,” *Ann. Phys.* **5**, 596 (1950).
- [13] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Macmillan Company, 1964).
- [14] M. Land, “The physics and biology of animal reflectors,” *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **24**, 75 (1972).
- [15] P. Yeh, A. Yariv, and C.-S. Hong, “Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory,” *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 423 (1977).

- [16] S. Yu, *Analysis and Design of Vertical Cavity Surface Emitting Lasers* (Wiley, 2003).
- [17] E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics," *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [18] S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices," *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
- [19] J. Joannopoulos, R. Meade, and J. Winn, *Photonic Crystals - Molding the Flow of Light* (Princeton, 1995).
- [20] J. Foresi, P. Villeneuve, J. Ferrera, E. Thoen, G. Steinmeyer, S. Fan, J. Joannopoulos, L. Kimerling, H. Smith, and E. Ippen, "Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides," *Nature* **390**, 143 (1992).
- [21] S. Foteinopoulou, E. Economou, and C. Soukoulis, "Refraction in media with a negative refractive index," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107,402 (2003).
- [22] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawasaki, "Superprism phenomena in photonic crystals," *Phys. Rev. B* **58**, 10,096 (1998).
- [23] S. Kuchinsky, D. Allan, N. Borrelli, and J.-C. Cotteverte, "3D localization in a channel waveguide in a photonic crystal with 2D periodicity," *Opt. Commun.* **175**, 147 (2000).
- [24] M. Notomi, A. Shinya, S. Mitsugi, G. Kira, A. Kuramochi, and T. Tanabe, "Optical bistable switching action of Si high-Q photonic-crystal nanocavities," *Opt. Express* **13**, 2678 (2005).
- [25] S. Berthier, *Iridescences, les Couleurs Physiques des Insectes* (Springer-Verlag, 2003).
- [26] P. Vukusic and J. Sambles, "Photonic structures in biology," *Nature* **424**, 852 (2003).
- [27] R. Prum, R. Torres, S. Williamson, and J. Dyck, "Coherent light scattering by blue feather barbs," *Nature* **396**, 28 (1998).
- [28] E. Denton, "Reflectors in fishes," *Sci. Am.* **224**, 64 (1971).
- [29] T. Tan, D. Wong, and P. Lee, "Iridescence of a shell of mollusk *Haliotis glabra*," *Opt. Express* **12**, 4847 (2004).

- [30] R. Prum and R. Torres, "Structural colouration of mammalian skin : convergent evolution of coherently scattering dermal collagen arrays," *J. Exp. Biol.* **207**, 2157 (2004).
- [31] J.-P. Vigneron, M. Rassart, C. Vandenbem, V. Lousse, O. Deparis, L. Biró, D. Dedouaire, A. Cornet, and P. Defrance, "Spectral filtering of visible light by the cuticle of metallic woodboring beetles and microfabrication of a matching bioinspired material," *Phys. Rev. E* **73**, 041,905 (2006).
- [32] J.-P. Vigneron, J.-F. Colomer, M. Rassart, A. Ingram, and V. Lousse, "Structural origin of the colored reflections from the black-billed magpie feathers," *Phys. Rev. E* **73**, 021,914 (2006).
- [33] J. Sanders, "Colour of precious opal," *Nature* **204**, 1151 (1964).
- [34] A. Parker, V. Welch, D. Driver, and N. Martini, "Structural colour : Opal analogue discovered in a weevil," *Nature* **426**, 786 (2003).
- [35] A. Neville and S. Caveney, "Scarabaeid beetle exocuticle as an optical analogue of cholesteric liquid crystals," *Biol. Rev.* **44**, 531 (1969).
- [36] S. Caveney, "Cuticle reflectivity and optical activity in scarab beetles : the role of uric acid," in *Proc. R. Soc. London B*, vol. 178, p. 205 (1971).
- [37] A. Sweeney, C. Jiggins, and S. Johnsen, "Insect communication : Polarized light as a butterfly mating signal," *Nature* **423**, 31 (2003).
- [38] A. Jewell, P. Vukusic, and N. Roberts, "Circularly polarized colour reflection from helicoidal structures in the beetle *Plusiotis boucardi*," *New J. Phys.* **9**, 99 (2007).
- [39] K. von Frisch, *Bees : their vision, chemical senses, and language* (Cornell University Press, 1950).
- [40] V. Wulff, "Physiology of the Compound Eye," *Physiol. Rev.* **36**, 145 (1956).
- [41] R. Jander, "Insect orientation," *Annu. Rev. Entomol.* **8**, 95 (1963).
- [42] S. Berthier, J. Boulenguez, and Z. Bálint, "Multiscaled polarization effects in *Suneve coronata* (Lepidoptera) and other insects : application to anti-counterfeiting of banknotes," *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **86**, 123 (2007).
- [43] J. Hwang, M. Song, B. Park, S. Nishimura, T. Toyooka, J. Wu, Y. Takaniishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe, "Electro-tunable optical diode based on photonic bandgap liquid-crystal heterojunctions," *Nat. Mater* **4**, 383 (2005).

- [44] P. Vukusic, B. Hallam, and J. Noyes, “Brilliant Whiteness in Ultrathin Beetle Scales,” *Science* **315**, 348 (2007).
- [45] R. Lawrence, “Fluorescence in Arthropoda,” *J. Entomol. Soc. S. Africa* **17**, 167 (1954).
- [46] P. Vukusic and I. Hooper, “Directionally Controlled Fluorescence Emission in Butterflies,” *Science* **310**, 1151 (2005).
- [47] J.-P. Vigneron, K. Kertész, Z. Vértessy, M. Rassart, V. Lousse, and L. Biró, “Correlated diffraction and fluorescence in the backscattering iridescence of the male butterfly *Troides magellanus* (Papilionidae),” *Phys. Rev. E* **78**, 021,903 (2008).
- [48] G. de Mestral, *Velvet type fabric and method of producing same* (US Patent 2717437, 1955).
- [49] D. Bechert, M. Bruse, W. Hage, and R. Meyer, “Fluid Mechanics of Biological Surfaces and their Technological Application,” *Naturwissenschaften* **87**, 157 (2000).
- [50] R. Blossey, “Self-cleaning surfaces-virtual realities,” *Nat. Mater.* **2**, 301 (2003).
- [51] D. Borror, *Dictionary of word roots and combining forms* (Mayfield Publishing, 1960).
- [52] O. Deparis, C. Vandembem, M. Rassart, V. Welch, and J.-P. Vigneron, “Color-selecting reflectors inspired from biological periodic multilayer structures,” *Opt. Express* **14**, 3547 (2006).
- [53] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (Wiley, 2005).
- [54] C. Kittel, *Physique de l’état solide* (Dunod, 2005).
- [55] S. Rytov, “The electromagnetic properties of finely layered medium,” *Sov. Phys. JETP* **2**, 466 (1956).
- [56] J. van der Ziel, M. Ilegems, and R. Mikulyak, “Optical birefringence of thin GaAs-AlAs multilayer films,” *Appl. Phys. Lett.* **28**, 735 (1976).
- [57] C. Gu and P. Yeh, “Form birefringence dispersion in periodic layered media,” *Opt. Lett.* **21**, 504 (1996).
- [58] I. Sollas, “On the identification of chitin by its physical constants,” in *Proc. R. Soc. London B*, vol. 79, p. 474 (1907).

- [59] P. Vukusic, J. Sambles, C. Lawrence, and R. Wootton, "Quantified interference and diffraction in single Morpho butterfly scales," in *Proc. R. Soc. London B*, vol. 266, p. 1403 (1999).
- [60] A. Parker, R. McPhedran, D. McKenzie, L. Botten, and N. Nicorovici, "Photonic engineering : Aphrodite's iridescence," *Nature* **409**, 36 (2001).
- [61] S. Berthier, E. Charron, and A. D. Silva, "Determination of the cuticle index of the scales of the iridescent butterfly *Morpho menelaus*," *Opt. Commun.* **228**, 349 (2003).
- [62] P. Kay and T. Regier, "Resolving the question of color naming universals," in *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 100, p. 9085 (2003).
- [63] A. Baronchelli, T. Gong, A. Puglisi, and V. Loreto, "Modeling the emergence of universality in color naming patterns," in *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, p. 2403 (2010).
- [64] C. Palmer and E. Loewen, *Diffraction Grating Handbook* (Newport Corporation, 2005).
- [65] W. Croft, *Under the microscope : a brief history of microscopy* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006).
- [66] C. Singer, "Notes on the Early History of Microscopy," in *Proc. R. Soc. Med.*, vol. 7, p. 247 (1914).
- [67] E. Abbe, "Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung," *Arch. Mikrosk. Anat.* **9**, 413 (1873).
- [68] C. Oatley, "The Early History of the Scanning Electron Microscope," *J. Appl. Phys.* **53**, 1 (1982).
- [69] V. Zworykin, G. Morton, and E. Ramberg, *Electron optics and the electron microscope* (Wiley, 1945).
- [70] C. Oatley, *The Scanning Electron Microscope* (Cambridge University Press, 1972).
- [71] T. Everhart and R. Thornley, "Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents," *J. Sci. Instrum.* **37**, 246 (1960).
- [72] M. von Ardenne, "Das Elektronen-Rastermikroskop," *Z. Phys. A* **109**, 553 (1938).

- [73] M. Rassart, P. Simonis, A. Bay, O. Deparis, and J.-P. Vigneron, "Scales coloration change following water absorption in the beetle *Hoplia coerulea* (Coleoptera)," Phys. Rev. E **80**, 031,910 (2009).
- [74] J.-P. Vigneron, J.-F. Colomer, N. Vigneron, and V. Lousse, "Natural layer-by-layer photonic structure in the squamae of *Hoplia coerulea* (Coleoptera)," Phys. Rev. E **72**, 061,904 (2005).
- [75] C. Vandembem, "Contribution à l'étude de la réflectance et du confinement des modes dans les systèmes optiques stratifiés," Ph.D. thesis, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique (2006).
- [76] F. Liu, B. Dong, X. Liu, Y. Zheng, and J. Zi, "Structural color change in longhorn beetles *Tmesisternus isabellae*," Opt. Express **17**, 16,183 (2009).
- [77] J.-P. Vigneron, J. Pasteels, D. Windsor, Z. Vértessy, M. Rassart, T. Seldrum, J. Dumont, O. Deparis, V. Lousse, L. Biró, D. Ertz, and V. Welch, "Switchable reflector in the Panamanian tortoise beetle *Charidotella egregia* (Chrysomelidae : Cassidinae)," Phys. Rev. E **76**, 031,907 (2007).
- [78] H. Hinton, "The ways in which insects change colour," Sciences Prog. **48**, 341 (1960).
- [79] P. Jolivet, *Novel Aspect of the Biology of Chrysomelidae* (Kluwer Academic, 1994).
- [80] T. Eisner, R. Ziegler, J. McCormick, M. Eisner, E. Hoebeke, and J. Meinwald, "Defensive use of an acquired substance (carminic acid) by predaceous insect larvae," Cell. Mol. Life Sci. **50**, 610 (1994).
- [81] K. Inoue and K. Ohtaka, *Photonic Crystals* (Springer, 2004).
- [82] R. Taylor, "The metallic gold spots on the pupa of the monarch butterfly," Entomol. News **75**, 253 (1964).
- [83] F. Mumpton, "La roca magica : Uses of natural zeolites in agriculture and industry," in *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 96, p. 3463 (1999).
- [84] M. Rassart, J.-F. Colomer, T. Tabarrant, and J.-P. Vigneron, "Diffractive hygrochromic effect in the cuticle of the hercules beetle *Dynastes hercules*," New J. Phys. **10**, 033,014 (2008).
- [85] H. Hinton and G. Jarman, "Physiological colour change in the *Hercules* beetle," Nature **238**, 160 (1972).

- [86] F. Chalumeau, “*Dynastes hercules hercules* Linné : approches faunistiques (en son milieu de la forêt méso-hygrophile de Guadeloupe) et un modèle théorique relatif à son éthologie (Coleoptera, Scarabaeidae),” *Nouv. Revue Entom.* **16**, 365 (1999).
- [87] F. Chalumeau and W. Reid, “Aperçus sur le complexe *hercules* et statut du *Dynastes alcides* (Coleoptera, Dynastidae),” *Nouv. Revue Entom.* **191**, 83 (2002).
- [88] G. Lachaume, *The Beetles of the World - Volume 5 : Dynastini* (Sciences Nat, 1985).
- [89] H. Hinton and G. Jarman, “Physiological colour changes in the elytra of the Hercules beetles, *Dynastes hercules*,” *J. Insect Physiol.* **19**, 533 (1973).
- [90] J. Pendry and A. McKinnon, “Calculation of photon dispersion relations,” *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2772 (1992).
- [91] K. Ho, C. Chan, C. Soukoulis, R. Biswas, and M. Sigalas, “Photonic band gaps in three dimensions : new layer-by-layer periodic structures,” *Solid State Commun.* **89**, 413 (1994).
- [92] V. Lousse, “Etude théorique des phénomènes de bistabilité dans les structures optiques non linéaires intégrant des cristaux photoniques,” Ph.D. thesis, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique (2003).
- [93] T. Hariyama, M. Hironaka, H. Horiguchi, and D. Stavenga, *Structural Colors in Biological Systems, principles and applications* (Osaka University Press, 2005).
- [94] A. Parker, “A geological history of reflecting optics,” *J. R. Soc. Interface* **2**, 1 (2005).
- [95] R. Potyrailo, H. Ghiradella, A. Vertiatchikh, K. Dovidenko, J. Cournoyer, and E. Olson, “*Morpho* butterfly wing scales demonstrate highly selective vapour response,” *Nat. Photonics* **1**, 123 (2007).
- [96] Y. Hoo, W. Jin, C. Shi, H. Ho, D. Wang, and S. Ruan, “Design and Modeling of a Photonic Crystal Fiber Gas Sensor,” *Appl. Opt.* **42**, 3509 (2003).
- [97] L. Biró, K. Kertész, Z. Vértessy, and Z. Bálint, “Photonic nanoarchitectures occurring in butterfly scales as selective gas/vapor sensors,” in *Proc. SPIE*, vol. 7057, p. 705706 (2008).

- [98] J.-P. Vigneron, P. Simonis, A. Aiello, A. Bay, D. Windsor, J.-F. Colomer, and M. Rassart, “Reverse color sequence in the diffraction of white light by the wing of the male butterfly *Pierella luna* (Nymphalidae : Satyrinae),” *Phys. Rev. E* (2010).
- [99] L. Biró, Z. Vértessy, G. Márk, V. Lousse, and J.-P. Vigneron, “Role of photonic-crystal-type structures in the thermal regulation of a *Lycaenid* butterfly sister species pair,” *Phys. Rev. E* **67**, 021,907 (2003).
- [100] K. Kertész, Z. Bálint, Z. Vértessy, G. Márk, V. Lousse, J.-P. Vigneron, M. Rassart, and L. Biró, “Gleaming and dull surface textures from photonic-crystal-type nanostructures in the butterfly *Cyanophrys remus*,” *Phys. Rev. E* **74**, 021,922 (2006).
- [101] H. Ghiradella, “Light and color on the wing : structural colors in butterflies and moths,” *Appl. Opt.* **30**, 3492 (1991).
- [102] B. Gralak, G. Tayeb, and S. Enoch, “*Morpho* butterflies wings color modeled with lamellar grating theory,” *Opt. Express* **9**, 567 (2001).
- [103] V. Welch, V. Lousse, O. Deparis, A. Parker, and J.-P. Vigneron, “Orange reflection from a three-dimensional photonic crystal in the scales of the weevil *Pachyrrhynchus congestus pavonius* (Curculionidae),” *Phys. Rev. E* **75**, 041,919 (2007).
- [104] J.-P. Vigneron, M. Ouedraogo, J.-F. Colomer, and M. Rassart, “Spectral sideband produced by a hemispherical concave multilayer on the African shield-bug *Calidea panarthiopica* (Scutelleridae),” *Phys. Rev. E* **79**, 021,907 (2009).
- [105] J. Lafait, C. Andraud, S. Berthier, J. Boulenguez, P. Callet, S. Dumazet, M. Rassart, and J.-P. Vigneron, “Modeling the vivid white color of the beetle *Calothyrza margaritifera*,” *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **169**, 16 (2010).
- [106] D. Stavenga, S. Stowe, K. Siebke, J. Zeil, and K. Arikawa, “Butterfly wing colours : scale beads make white pierid wings brighter,” in *Proc. R. Soc. London B*, vol. 271, p. 1577 (2004).
- [107] S. Luke, P. Vukusic, and B. Hallam, “Measuring and modelling optical scattering and the colour quality of white pierid butterfly scales,” *Opt. Express* **17**, 14,729 (2009).

- [108] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley - Interscience, 1983).
- [109] M. Elias and J. Lafait, *La couleur - Lumière, vision et métamatériaux* (Berlin, 2006).
- [110] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Ann. Phys.-Berlin* **330**, 377 (1908).
- [111] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer* (Dover, 1960).
- [112] L. Tsang, J. Kong, K.-H. Ding, and C. Ao, *Scattering of Electromagnetic Waves* (Wiley - Interscience, 2001).
- [113] R. Carminati, *Ondes en Milieux Complexes - notes de cours* (ESPCI - ParisTech, 2009).
- [114] B. Maheu, J. Letoulouzan, and G. Gouesbet, "Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters," *Appl. Opt.* **23**, 3353 (1984).
- [115] J. Caron, C. Andraud, and J. Lafait, "Radiative transfer calculations in multilayer systems with smooth or rough interfaces," *J. Mod. Opt.* **51**, 575 (2004).
- [116] G. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, "Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon," *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1480 (1981).
- [117] C. Rockstuhl, F. Lederer, K. Bittkau, and R. Carius, "Light localization at randomly textured surfaces for solar-cell applications," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 171,104 (2007).
- [118] O. Muskens, S. Diedenhofen, R. Algra, E. Bakkers, B. Kaas, and A. Lagendijk, "Large Photonic Strength of Highly Tunable Resonant Nanowire Materials," *Nano Lett.* **9**, 930 (2009).
- [119] A. Briscoe and L. Chittka, "The Evolution of Color Vision in Insects," *Annu. Rev. Entomol.* **46**, 471 (2001).
- [120] W. Wright, "A re-determination of the trichromatic coefficients for the spectral colours," in *Trans. Opt. Soc. London*, vol. 30, p. 141 (1929).
- [121] W. Wright, "A re-determination of the mixture curves of the spectrum," in *Trans. Opt. Soc. London*, vol. 31, p. 201 (1930).

- [122] J. Guild, “The colorimetric properties of the spectrum,” in *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, vol. 230, p. 149 (1932).
- [123] H. Fairman, M. Brill, and H. Hemmendinger, “How the CIE 1931 Color-Matching Functions Were Derived from Wright-Guild Data,” *Color Res. Appl.* **22**, 11 (1997).
- [124] H. Grassmann, “Zur Theorie der Farbenmischung,” *Ann. Phys.-Berlin* **165**, 69 (1853).